

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-296100

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
C09D167/02

(21)Application number : 09-052910

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 07.03.1997

(72)Inventor : FUJITA EIJI
MIYAGAWA TETSUYA
SHIBA YOSHITO
JIYO SEIKA
HATA KIYOMI

(30)Priority

Priority number : 08 51362 Priority date : 08.03.1996 Priority country : JP

(54) AQUEOUS POLYESTER RESIN DISPERSION AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous polyester resin dispersion which comprises a polyester resin (A), a basic compound (B), an amphiphilic organic solvent (C) and a compound (D) having a protective colloidal effect, and which has excellent film processability, water resistance, corrosion resistance, chemical resistance, weatherability and adhesive properties and also excellent storability even at a high solid concentration realized by homogeneously dispersing fine particles of the component (A) in an aqueous medium.

SOLUTION: The component A substantially comprises a polybasic acid (such as terephthalic acid) and a polyhydric alcohol (such as ethylene glycol) and has an acid value of 10 to 40mgKOH/g and a weight-average molecular weight of at least 9,000 or a relative viscosity of at least 1.20. In the particle size distribution of the component A after the dispersion, the median diameter based on the volume is 2 μ m or smaller and the maximum particle size is not larger than 10 μ m. The component B is, for example, N,N-dimethylethanolamine. The component C effective in plasticizing the component A is, for example, ethylene glycol n-butyl ether. The component D is, for example, a polyvinyl alcohol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3469033

[Date of registration] 05.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-296100

(43)公開日 平成9年(1997)11月18日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P L		C 0 8 L 67/02	L P L
C 0 9 D 167/02	P K X		C 0 9 D 167/02	P K X

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 24 頁)

(21)出願番号 特願平9-52910

(22)出願日 平成9年(1997)3月7日

(31)優先権主張番号 特願平8-51362

(32)優先日 平8(1996)3月8日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 藤田 英二

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 宮川 徹也

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 志波 賢人

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

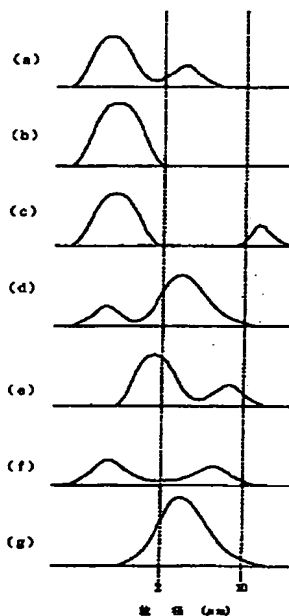
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂水分散体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 形成される被膜の加工性、耐水性、耐食性、耐薬品性、耐候性及び、各種基材との密着性等に優れ、しかも、高固形分濃度であっても貯蔵安定性に著しく優れたポリエステル樹脂水分散体を提供する。

【解決手段】 特定のポリエステル樹脂、塩基性化合物、ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤及び保護コロイド作用を有する化合物より実質的に構成されており、ポリエステル樹脂微粒子が水媒体中に均一に分散しているポリエステル樹脂水分散体であって、水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子が特定の粒径分布を有するポリエステル樹脂水分散体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)、(C)及び(D)成分を含有しているポリエステル樹脂水分散体であって、ポリエステル樹脂微粒子が水媒体中に均一に分散していることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体。

(A) 多塩基酸、多価アルコールより実質的に構成され、酸価が10~40mg KOH/gであり、重量平均分子量が9,000以上又は相対粘度が1.20以上であるポリエステル樹脂

(B) 塩基性化合物

(C) ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5~10重量%

(D) 保護コロイド作用を有する化合物がポリエステル樹脂に対して0.01~3重量%

【請求項2】 水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子の粒径分布における体積基準でのメディアン径が2μm以下であり、かつ最大粒径が10μmを越えないものである請求項1記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項3】 水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子の体積基準での粒径分布において、最も細粒子側に位置する分布のモード径が1μm以下であり、かつ80%粒径が4μmを越えないものである請求項1記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項4】 水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子の粒径分布における体積基準でのメディアン径が2μm以下であり、かつ最も細粒子側に位置する分布のモード径が1μm以下であり、さらに下式(1)

$$\log(90\% \text{ 粒径} / 10\% \text{ 粒径}) \leq 1 \quad (1)$$
を満足するものである請求項1記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項5】 ポリエステル樹脂を構成する多塩基酸成分の50モル%以上が芳香族多塩基酸であり、多価アルコール成分が主としてエチレングリコール及び/又はネオペンチルグリコールである請求項1~4記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項6】 ポリエステル樹脂を構成する多塩基酸成分の65モル%以上がテレフタル酸である請求項1~5記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項7】 ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤が、下記の条件を満足するものである請求項1~6記載のポリエステル樹脂水分散体。

(1) 分子中に、炭素原子が直接4個以上結合した疎水性構造を有すること。

(2) 分子末端に、ポーリング(Pauling)の電気陰性度が3.0以上の原子を1個以上含有する置換基を有し、該置換基中の電気陰性度が3.0以上の原子と直接結合している炭素原子の¹³C-NMR(核磁気共

鳴)スペクトルのケミカルシフトが、室温、CDC1₃中で測定した場合に50ppm以上であるような極性の置換基を有すること

【請求項8】 分散工程、加熱工程、水性化工程及び冷却工程から成り、前記分散工程においては、攪拌下に下記(A)に示すポリエステル樹脂全部と(B)、(C)及び(D)に示す成分の全部又は一部を水媒体中に粗分散させ、加熱工程及び水性化工程においては、攪拌下に残りの成分を加え、あるいは加えつつ、60℃及びポリエステル樹脂のガラス転移温度のうち高い方の温度~90℃に加熱し、この温度で15~120分間継続して攪拌することを特徴とするポリエステル樹脂水分散体の製造方法。

(A) 多塩基酸、多価アルコールより実質的に構成され、酸価が10~40mg KOH/gであり、重量平均分子量が9,000以上又は相対粘度が1.20以上であるポリエステル樹脂

(B) 塩基性化合物

(C) ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5~10重量%

(D) 保護コロイド作用を有する化合物がポリエステル樹脂に対して0.01~3重量%

【請求項9】 下記(A')、(B)、(C)及び

(D')成分を含有しているポリエステル樹脂水分散体であって、ポリエステル樹脂微粒子が水媒体中に均一に分散していることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体。

(A') 多塩基酸、多価アルコールより実質的に構成され、酸価が8~36mg KOH/gであり、数平均分子量が4,000以上であり、分子量分布の分散度が4.0以上であるポリエステル樹脂

(B) 塩基性化合物

(C) ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5~10重量%

(D') 保護コロイド作用を有する化合物がポリエステル樹脂に対して0.05重量%以下

【請求項10】 水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子の粒径分布における体積基準でのメディアン径が2μm以下であり、かつ最大粒径が10μmを越えないものである請求項9記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項11】 水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子の体積基準での粒径分布において、最も細粒子側に位置する分布のモード径が1μm以下であり、かつ80%粒径が4μmを越えないものである請求項9記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項12】 水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子の粒径分布における体積基準でのメディアン

径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、かつ最も細粒子側に位置する分布のモード径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、さらに下式(1)
 $\log(90\%粒径/10\%粒径) \leq 1$ (1)
 を満足するものである請求項9記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項13】 ポリエステル樹脂を構成する多塩基酸成分の50モル%以上が芳香族多塩基酸であり、多価アルコール成分が主としてエチレングリコール及び又はネオペンチルグリコールである請求項9～12記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項14】 ポリエステル樹脂を構成する多塩基酸成分の65モル%以上がテレフタル酸である請求項9～13記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項15】 ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤が、下記の条件を満足するものである請求項9～14記載のポリエステル樹脂水分散体。

(1) 分子中に、炭素原子が直接4個以上結合した疎水性構造を有すること。

(2) 分子末端に、ポーリング(Pauling)の電気陰性度が3.0以上の原子を1個以上含有する置換基を有し、該置換基中の電気陰性度が3.0以上の原子と直接結合している炭素原子の ^{13}C -NMR(核磁気共鳴)スペクトルのケミカルシフトが、室温、 CDCl_3 中で測定した場合に50ppm以上であるような極性の置換基を有すること。

【請求項16】 分散工程、加熱工程、水性化工程及び冷却工程から成り、前記分散工程においては、攪拌下に下記(A')に示すポリエステル樹脂全部と(B)、

(C)及び(D')に示す成分の全部又は一部を水媒体中に粗分散させ、加熱工程及び水性化工程においては、攪拌下に残りの成分を加え、あるいは加えつつ、 60°C 及びポリエステル樹脂のガラス転移温度のうち高い方の温度 $\sim 90^\circ\text{C}$ に加熱し、この温度で15～120分間継続して攪拌することとを特徴とするポリエステル樹脂水分散体の製造方法。

(A') 多塩基酸、多価アルコールより実質的に構成され、酸価が $8\sim 36\text{mg KOH/g}$ であり、数平均分子量が4,000以上であり、分子量分布の分散度が4.0以上であるポリエステル樹脂

(B) 塩基性化合物

(C) ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～10重量%

(D') 保護コロイド作用を有する化合物がポリエステル樹脂に対して0.05重量%以下

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル樹脂水分散体及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】実質的に多塩基酸と多価アルコールより成る高分子量のポリエステル樹脂(いわゆるオイルフリーアルキド樹脂)は、繊維、フィルム及び各種成形材料として使用されているばかりでなく、塗料、インキ、接着剤、コーティング剤等の分野においても、良好な顔料分散性、形成される被膜の優れた加工性、耐薬品性、耐候性、各種基材への密着性等により、各種のバインダー成分として大量に使用されている。かかる高分子量ポリエステル樹脂において、その酸成分として芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸を含有する場合には、これより形成される被膜の他の物性を犠牲にすることなく、被膜の加工性、耐水性、耐薬品性、耐候性を向上させることができることは良く知られている。しかし、全酸成分に占める芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸の割合が増加するに従い、ポリエステル樹脂は汎用の有機溶剤に高濃度で安定に溶解しなくなるため、液状で賦形することができず、このことがかかる樹脂の使用に著しい制限を加える原因となっていた。従って、かかる樹脂の高濃度での「液状化」技術の開発が長年にわたって望まれているところであった。

【0003】一方、近年の環境保護、省資源、消防法等による危険物規制、職場環境の改善の立場から、有機溶剤による樹脂の「液状化」を水媒体による「液状化」、すなわち、水性化に代替する動きが活発である。ポリエステル樹脂においても同様であり、芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸を酸成分として多量に含有する高分子量ポリエステル樹脂については、優れた性能を有する被膜を形成するだけでなく、かかる樹脂骨格は耐加水分解性に優れることから、この樹脂から得られる水分散体はその貯蔵安定性にも優れることが期待される。

【0004】高分子量ポリエステル樹脂の水性化法としては、(a)樹脂を有機溶剤に溶解するか、或いは、溶解して液状化し、これを水媒体中に高速剪断を加えながら添加することで微粒子化し、界面活性剤のような分散安定剤の助けを借りて分散安定化させる方法がある(強制乳化法)。しかし、この方法では樹脂自体が疎水性であるため、生成した微粒子の分散安定化のためには低分子量の親水性化合物(界面活性剤)を多量に使用しなければならず、形成される被膜が耐水性に著しく劣るという問題がある。また、(b)特公昭59-30186号公報、特公昭60-1334号公報、特公昭61-58092号公報、特公昭62-19789号公報、特公昭62-21380号公報、特公昭62-21381号公報等には、5-ナトリウムスルホイソフタル酸のようなスルホン酸金属塩基を有するモノマー成分を用いてポリエステル樹脂を合成し、樹脂中に強力な親水基であるスルホン酸金属塩基を導入し、これにより水性化を達成させる方法が開示されている。この方法によれば、親水基が樹脂中に組み込まれるために、少量の親水基でも水性

化が容易になるものの、乾燥後の被膜中に前記のイオン性基がそのまま残存するため、被膜の耐水性、耐食性、耐薬品性等が十分でないという問題がある。

【0005】これに対して、(c)高酸価のポリエステル樹脂を合成し、樹脂中のカルボキシル基を、有機アミン化合物のような揮発性の塩基性化合物で中和してイオン性の親水基を樹脂中に生成させ、これにより水性化を達成させる方法は、被膜の乾燥工程で前記塩基性化合物が揮発するため、被膜の耐水性、耐食性、耐薬品性に優れるという長所を有する。この(c)の方法で水性化を達成させる具体的な方法としては、(1)樹脂を有機溶剤に溶解するか、或いは、溶融して液状化し、これを水媒体中に剪断力を加えながら添加することで微粒子化し、前記中和塩による電気的反発力によって、生成した微粒子を凝集させないで分散安定化する方法(自己乳化法)、(2)樹脂を有機溶剤に溶解し、これに水媒体を攪拌下に投入し、W/OエマルジョンからO/Wエマルジョンに転相することで安定な水分散体を得る方法(転相乳化法)、更には(3)特公昭54-23694号公報、特公昭54-23695号公報、特公昭54-23696号公報、特公昭58-25350号公報、特公昭58-33900号公報等に開示されたように、ポリエステル樹脂を予め機械的に粉碎して微粒子化しておき、これを水媒体中に均一に分散させる方法(スラリー塗料)、また、(4)前記(1)の変法として、前記液状化合物を高圧力で水媒体中に噴出させて微粒子化する方法等が知られている。

【0006】しかしながら、芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸を酸成分として多量に含有する高分子量ポリエステル樹脂の水性化には、前記の何れの方法でも問題が発生し、該ポリエステル樹脂の微粒子が高濃度で水媒体中に安定して分散した水分散体を得ることはこれまで不可能であった。すなわち、該ポリエステル樹脂は汎用の有機溶剤には高濃度では溶解せず、そのためにたとえ前記方法(1)(2)(4)の何れかで水性化が達成されても、該水分散体中には多量の有機溶剤が残存してしまい、水性化本来の意義が薄れてしまう。これに対して、例えば特開昭60-248734号公報、特開昭60-248735号公報等には、沸点が100℃以下の特定の有機溶剤を使用して水性化を行い、その後有機溶剤の一部、或いは全てを系外に除去する方法が開示されている。しかし、本発明者らの実験では、これらの有機溶剤中での還流を行っても、該ポリエステル樹脂を50重量%以上の濃度で安定して溶解させることは不可能であり、溶剤除去工程に著しい時間とエネルギーを要するだけでなく、溶剤除去工程中での樹脂微粒子の凝集を防ぐために、界面活性剤や保護コロイド作用を有する化合物のような親水性化合物を多量に必要とすることが判明した。

【0007】一方、ポリエステル樹脂溶融体を水媒体と

直接接触させる方法では、通常、200℃以上に加熱しないとポリエステル樹脂溶融体が十分な流動性を確保できないため、水性化の作業に危険が伴い、しかもポリエステル樹脂が水媒体との高温での接触により加水分解を起こすという問題があった。また、前記方法(3)についても、樹脂粒子の分散安定化を図るために様々な改善が試みられているが、機械的な粉碎によって平均粒径が1μm以下の微粒子を得ることは困難であり、しかも幅広い粒径分布の樹脂粒子しか得られないため、得られた水分散体の貯蔵安定性は十分であるとは言えず、しかもこれより形成される被膜は光沢に劣り、薄膜にすることができないという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記状況に鑑み、本発明の課題は、第1に、ポリエステル樹脂を構成する酸成分として芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸を多量に含有している、(1)特殊なモノマー成分や、被膜の乾燥後にもイオン性基が残存するような構造及び加水分解し易い構造をポリエステル樹脂中に一切含まず、(2)外部添加された、界面活性剤のような低分子量の親水性化合物を含まず、しかも有機溶剤の含有量が十分低減された、(3)高固形分濃度であっても貯蔵安定性にきわめて優れた、(4)被膜形成性に優れた、(5)形成される被膜が優れた加工性、耐水性、耐食性、耐薬品性、耐候性及び各種基材への密着性等を発現する、ポリエステル樹脂水分散体を提供すること、第2に、このようなポリエステル樹脂水分散体を特殊な設備を使用せずに安定した品質で生産することができる製造方法を提供すること、第3に前記(1)～(5)の長所を有する上に、さらに形成される被膜の耐水性がより改善されたポリエステル樹脂水分散体を提供すること、第4にこのようなポリエステル樹脂水分散体を特殊な設備を使用せずに安定した品質で生産することができる製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記の事実を見出し、本発明に到達した。すなわち、自己乳化法においては、疎水性のポリエステル樹脂中のカルボキシル基と親水性の塩基性化合物が接触してイオン性基(中和塩)が生成することでポリエステル樹脂微粒子の分散安定化が図られるが、ポリエステル樹脂を微粒子化し、しかも、該樹脂中のカルボキシル基と塩基性化合物の接触頻度を高めて円滑に水性化を進行させるためには、ポリエステル樹脂を液状化し、しかも該液状物が水媒体と接触した後には系を高速攪拌することが、これまでは必須条件と考えられていた。

【0010】これに対して本発明者らが見出した事実の第1は、ポリエステル樹脂が特定量の酸価を有しておれば、これを液状化せずにペレット状～粒状で水性化处理

に供しても、該ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する特定の有機化合物（有機溶剤）を用いて、樹脂のガラス転移温度及び60℃のうちの高い方の温度以上で系を所定の条件で攪拌すれば、驚くほどの速さで水性化（樹脂の微粒子化）が進行するということである。事実の第2は、ポリエステル樹脂の酸価、使用する有機溶剤の種類及び添加量、塩基性化合物の種類及び添加量、水性化処理条件等によって、水性化処理で生成したポリエステル樹脂水分散体中の樹脂微粒子の粒径分布を高度に制御できることである。そして事実の第3は、ポリエステル樹脂水分散体中の樹脂微粒子の粒径分布を最適化し、更に水性化の際に特定の保護コロイド作用を有する化合物をごく少量併用すれば、該水分散体の貯蔵安定性が著しく向上し、しかも形成される被膜は該ポリエステル樹脂が本来有する優れた性能を発現することである。

【0011】またさらに、ポリエステル樹脂水分散体におけるポリエステル樹脂の分子量分布の分散度を高くして、ポリエステル樹脂の酸価を制限し、保護コロイド作用を有する化合物の含有量を制限すると、前記第1～第3の事実を発現し、しかも得られる被膜の耐水性がより改善されたポリエステル樹脂水分散体を得ることができるという事実である。なお、本発明者等は、特に芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸を酸成分として多量に含有する高分子量ポリエステル樹脂の水性化について検討してきたが、このような傾向は一般のポリエステル樹脂にも発現することが分かった。

【0012】すなわち、本発明の要旨は、第1に、下記（A）、（B）、（C）及び（D）成分を含有しているポリエステル樹脂水分散体であって、ポリエステル樹脂微粒子が水媒体中に均一に分散していることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体である。

（A）多塩基酸、多価アルコールより実質的に構成され、酸価が10～40mg KOH/gであり、重量平均分子量が9,000以上又は相対粘度が1.20以上であるポリエステル樹脂

（B）塩基性化合物

（C）ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～10重量%

（D）保護コロイド作用を有する化合物がポリエステル樹脂に対して0.01～3重量%

【0013】第2に、分散工程、加熱工程、水性化工程及び冷却工程から成り、前記分散工程においては、攪拌下に下記（A）に示すポリエステル樹脂全部と（B）、

（C）及び（D）に示す成分の全部又は一部を水媒体中に粗分散させ、加熱工程及び水性化工程においては、攪拌下に残りの成分を加え、あるいは加えつつ、60℃及びポリエステル樹脂のガラス転移温度のうち高い方の温度～90℃に加熱し、この温度で15～120分間継続して攪拌することを特徴とするポリエステル樹脂水分散

体の製造方法である。

（A）多塩基酸、多価アルコールより実質的に構成され、酸価が10～40mg KOH/gであり、重量平均分子量が9,000以上又は相対粘度が1.20以上であるポリエステル樹脂

（B）塩基性化合物

（C）ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～10重量%

（D）保護コロイド作用を有する化合物がポリエステル樹脂に対して0.01～3重量%

【0014】第3に、下記（A'）、（B）、（C）及び（D'）成分を含有しているポリエステル樹脂水分散体であって、ポリエステル樹脂微粒子が水媒体中に均一に分散していることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体である。

（A'）多塩基酸、多価アルコールより実質的に構成され、酸価が8～36mg KOH/gであり、数平均分子量が4,000以上であり、分子量分布の分散度が4.0以上であるポリエステル樹脂

（B）塩基性化合物

（C）ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～10重量%

（D'）保護コロイド作用を有する化合物がポリエステル樹脂に対して0.05重量%以下

【0015】第4に、分散工程、加熱工程、水性化工程及び冷却工程から成り、前記分散工程においては、攪拌下に下記（A'）に示すポリエステル樹脂全部と

（B）、（C）及び（D'）に示す成分の全部又は一部を水媒体中に粗分散させ、加熱工程及び水性化工程においては、攪拌下に残りの成分を加え、あるいは加えつつ60℃及びポリエステル樹脂のガラス転移温度のうち高い方の温度～90℃に加熱し、この温度で15～120分間継続して攪拌することを特徴とするポリエステル樹脂水分散体の製造方法である。

（A'）多塩基酸、多価アルコールより実質的に構成され、酸価が8～36mg KOH/gであり、数平均分子量が4,000以上であり、分子量分布の分散度が4.0

以上であるポリエステル樹脂

（B）塩基性化合物

（C）ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～10重量%

（D'）保護コロイド作用を有する化合物がポリエステル樹脂に対して0.05重量%以下

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。ポリエステル樹脂

本発明においては次に述べるポリエステル樹脂（A）又

はポリエステル樹脂(A')を用いる。ポリエステル樹脂(A)において、酸価は10~40mg KOH/g、好ましくは10~35mg KOH/gである。この酸価が40mg KOH/gを越えると、形成される被膜の耐水性が劣る場合がある。一方、酸価が10mg KOH/g未満の場合は、水性化に寄与するカルボキシル基量が十分でなく、良好な水分散体を得ることができない。また、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、ポリスチレン換算)で測定される重量平均分子量が9,000以上、又はフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの等重量比混合溶媒中に1重量%の濃度で溶解させ、20℃で測定したときの相対粘度が1.20以上でなくてはならない。重量平均分子量が9,000未満又は相対粘度が1.20未満の場合、該ポリエステル樹脂の水分散体から形成される被膜に十分な加工性が付与されない。さらに、ポリエステル樹脂の重量平均分子量は12,000以上、更には15,000以上が特に好ましい。上限については45,000以下が好ましい。45,000を越えると、ポリエステル樹脂の製造時の操作性を悪化させるばかりでなく、このようなポリエステル樹脂を使用した水分散体では粘度が異常に高くなる場合がある。また、相対粘度は1.22以上が好ましく、1.24以上がより好ましい。上限については1.95以下が好ましく、この値を越えると、ポリエステル樹脂の製造時の操作性を悪化させるばかりでなく、このようなポリエステル樹脂を使用した水分散体では粘度が異常に高くなる場合がある。

【0017】ポリエステル樹脂(A')において、酸価は8~36mg KOH/g、好ましくは8~33mg KOH/g、さらに好ましくは10~28mg KOH/gである。この酸価が36mg KOH/gを越えると、形成される被膜の耐水性が劣る場合がある。一方、酸価が8mg KOH/g未満の場合は、水性化に寄与するカルボキシル基量が十分でなく、良好な水分散体を得ることができない。また、ポリエステル樹脂(A')において、前述のGPCで測定される数平均分子量が4,000以上でなくてはならない。数平均分子量が4,000未満の場合、該ポリエステル樹脂の水分散体から形成される被膜に十分な加工性、耐薬品性ばかりでなく耐水性も付与されない。さらに、ポリエステル樹脂の数平均分子量は4,500以上、更には5,000以上が特に好ましい。上限については15,000以下が好ましい。15,000を越えると、ポリエステル樹脂に十分な酸価を付与することが困難になるばかりでなく酸価が十分であっても、このようなポリエステル樹脂を使用した水分散体では粘度が異常に高くなる場合がある。

【0018】そしてポリエステル樹脂(A')においてGPCで測定されるポリエステル樹脂の重量平均分子量を数平均分子量で除した値として定義される分子量分布の分散度が4.0以上であることが、被膜が優れた耐水

性を発現させるために特に重要である。すなわち、分子量分布の分散度が4.0未満であると、特に低酸価のポリエステル樹脂の水性化が円滑に進行しなくなり、たとえば水分散体が得られたとしても、その貯蔵安定性を満足し得るものとするために必要な保護コロイド作用を有する化合物の添加量が多くなってしまふ。ポリエステル樹脂の分散度は4.3以上、さらには4.5以上が好ましい。上限については15以下が好ましい。15を越えるようなポリエステル樹脂の製造はその条件を過度に制御しなければならないため非常に困難であるばかりでなく、数平均分子量に関する上記条件を満足するのが難しくなる。

【0019】前記ポリエステル樹脂(A)及び(A')は本来それ自身で水に分散又は溶解しない本質的に水不溶性のものであり、多塩基酸、多価アルコール類より実質的に合成されるものである。以下にこれらのポリエステル樹脂の構成成分について説明する。

【0020】多塩基酸のうちの芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等を挙げることができ、必要に応じて耐水性を損なわない範囲で少量の5-ナトリウムスルホイソフタル酸や5-ヒドロキシイソフタル酸を用いることができる。脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、(無水)コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、水添ダイマー酸等の飽和ジカルボン酸、フマル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、(無水)シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和ジカルボン酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸(無水物)、テトラヒドロフタル酸(無水物)等を挙げることができる。

【0021】全酸成分に占める芳香族多塩基酸の含有率の合計は、50モル%以上が好ましい。この値が50モル%未満の場合には脂肪族多塩基酸及び脂環族多塩基酸に由来する構造が樹脂骨格中の過半を占めるため、形成される被膜の硬度、耐汚染性、耐水性が低下する傾向があり、脂肪族及び/又は脂環族のエステル結合が芳香族エステル結合に比して耐加水分解性が低いために、水分散体の貯蔵安定性が低下することがある。水分散体の貯蔵安定性を確保するためには、全酸成分に占める芳香族多塩基酸の含有率は70モル%以上が好ましく、形成される被膜の他の性能とバランスをとりながらその加工性、耐水性、耐薬品性、耐候性を向上させることができる点において、ポリエステル樹脂を構成する全酸成分の65モル%以上がテレフタル酸であることは、本発明の課題を達成するうえで特に好ましい。

【0022】一方、多価アルコール成分については、グリコールとして炭素数2~10の脂肪族グリコール、炭

11

素数6～12の脂環族グリコール、エーテル結合含有グリコールを挙げることができる。炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等、炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノール等を挙げることができる。エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1～数モル付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールも必要により使用しうる。ただし、エーテル構造はポリエステル樹脂被膜の耐水性、耐候性を低下させることから、その使用量は全多価アルコール成分の10重量%以下、更には5重量%以下にとどめることが好ましい。

【0023】本発明においては、ポリエステル樹脂の全多価アルコール成分の50モル%以上、特に65モル%以上がエチレングリコール及び/又はネオペンチルグリコールで構成されていることが好ましい。エチレングリコール及びネオペンチルグリコールは工業的に多量に生産されているので安価であり、しかも形成される被膜の諸性能にバランスがとれ、エチレングリコール成分は特に耐薬品性を、ネオペンチルグリコール成分は特に耐候性を向上させるという長所を有する。

【0024】本発明で使用されるポリエステル樹脂は、必要に応じて3官能以上の多塩基酸及び/又は多価アルコールを共重合することができるが、3官能以上の多塩基酸としては(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等が使用される。一方、3官能以上の多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が使用される。3官能以上の多塩基酸及び/又は多価アルコールは、全酸成分あるいは全アルコール成分に対し10モル%以下、好ましくは5モル%以下の範囲で共重合されるが、10モル%を超えるとポリエステル樹脂の長所である被膜の高加工性が発現されなくなる。

【0025】また、必要に応じて、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リ

12

ノール酸、リノレン酸等の脂肪酸やそのエステル形成性誘導体、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、4-ヒドロキシフェニルステアリン酸等の高沸点のモノカルボン酸、ステアリアルアルコール、2-フェノキシエタノール等の高沸点のモノアルコール、ε-カプロラクトン、乳酸、β-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やそのエステル形成性誘導体を使用してもよい。

【0026】かかるポリエステル樹脂は、前記のモノマー類より公知の方法を用いて合成される。例えば、

(a) 全モノマー成分及び/又はその低重合体を不活性雰囲気下で180～250℃、2.5～10時間程度反応させてエステル化反応を行い、引き続いて触媒の存在下、1 Torr以下の減圧下に220～280℃の温度で所望の溶融粘度に達するまで重縮合反応を進めてポリエステル樹脂を得る方法、(b) 前記重縮合反応を、目標とする溶融粘度に達する以前の段階で終了し、反応生成物を次工程で多官能のエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、オキサゾリン系化合物等から選ばれる鎖長延長剤と混合し、短時間反応させることにより高分子量化を図る方法、(c) 前記重縮合反応を目標とする溶融粘度以上の段階まで進めておき、モノマー成分を更に添加し、不活性雰囲気、常圧～加圧系で解重合を行うことで目標とする溶融粘度のポリエステル樹脂を得る方法等を挙げることができる。

【0027】水性化に必要なカルボキシル基は、樹脂骨格中に存在するよりも樹脂分子鎖の末端に偏在していることが、形成される被膜の耐水性の面から好ましい。副反応やゲル化等を伴わずに、高分子量のポリエステル樹脂の分子鎖末端に特定量のカルボキシル基を導入する方法としては、ポリエステル樹脂(A)を製造する場合、前記の方法(a)において重縮合反応の開始時に降に3官能以上の多塩基酸成分を添加するか、或いは、重縮合反応の終了直前に多塩基酸の酸無水物を添加する方法、前記の方法(b)において大部分の分子鎖末端がカルボキシル基である低分子量ポリエステル樹脂を鎖長延長剤により高分子量化させる方法、前記の方法(c)において解重合剤として多塩基酸成分を使用する方法等が好ましい態様である。

【0028】特にポリエステル樹脂(A')を製造する場合、前記の方法(b)において大部分の分子鎖末端がカルボキシル基である低分子量ポリエステル樹脂を鎖長延長剤により高分子量化させる方法、前記の方法(c)において解重合剤として多塩基酸成分を使用する方法等が好ましい態様である。ただし、ポリエステル樹脂(A')の場合、200℃以上の高温下では常にエステル交換反応が競争反応としておこり、その結果、該樹脂の分子量分布の分散度が経時で低下してしまう。したがって、上記のいずれの方法においても最終工程については、系が平衡状態に達する以前の段階で反応を終了すべ

きである。

【0029】本発明のポリエステル樹脂水分散体中におけるポリエステル樹脂の含有率はその使用される用途、乾燥膜厚、成形方法によって適宜選択されるべきであるが、一般には0.5～50重量%、中でも1～40重量%の範囲で使用することが好ましい。後述するように、本発明のポリエステル樹脂水分散体はポリエステル樹脂の含有率が20重量%以上といった高固形分濃度であっても貯蔵安定性に優れるという長所を有する。しかし、ポリエステル樹脂の含有率が50重量%を越えるとポリエステル樹脂水分散体の粘度が著しく高くなり、実質的に成形が困難となってしまう場合がある。

【0030】塩基性化合物

本発明に関わるポリエステル樹脂は水媒体に分散させる際、塩基性化合物で中和される。本発明においてはポリエステル樹脂中のカルボキシル基との中和反応が水性化（樹脂微粒子の形成）の起動力であり、しかも生成したカルボキシアニオン間の電気反発力によって、後述のごく少量の保護コロイド作用を有する化合物との併用により、微粒子間の凝集を防ぐことができる。塩基性化合物としては被膜形成時、或いは硬化剤配合による焼付硬化時に揮散する化合物が好ましく、このようなものとしてはアンモニア、沸点が250℃以下の有機アミン化合物等が挙げられる。望ましい有機アミン化合物の例としては、トリエチルアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N，N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等を挙げることができる。塩基性化合物は、ポリエステル樹脂中に含まれるカルボキシル基に応じて、少なくとも部分中和し得る量、すなわち、カルボキシル基に対して0.2～1.5倍当量を添加することが好ましく、0.4～1.3倍当量を添加することがより好ましい。0.2倍当量未満では塩基性化合物添加の効果が認められず、1.5倍当量を越えると、ポリエステル樹脂水分散体が著しく増粘する場合がある。

【0031】両親媒性の有機溶剤

本発明においては、水性化処理速度を加速させる目的で、水性化工程では、ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機化合物を必要とする。但し、沸点が250℃を越えるものは、あまりに蒸発速度がおそく、被膜の乾燥時にもこれを十分に取り除くことができないため、沸点が250℃以下であり、しかも毒

性、爆発性や引火性の低い、いわゆる、有機溶剤と呼ばれる汎用の化合物が対象となる。

【0032】本発明でいう有機溶剤に要求される特性は、両親媒性であること、ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有することである。ここで両親媒性の有機溶剤とは、20℃における水に対する溶解性が少なくとも5g/L以上、望ましくは10g/L以上であるものをいう。この溶解性が5g/L未満のものは、水性化処理速度を加速させる効果に乏しい。また、有機溶剤の可塑化能力は、次のような簡便な試験によって判断することができる。すなわち、対象とするポリエステル樹脂から3cm×3cm×0.5cm（厚さ）の角板を試作し、これを50mlの有機溶剤に浸して25～30℃の雰囲気中で静置する。3時間後に角板の形状が明らかに変形しているか、或いは、厚さ方向に対して1kg/cm²の力を静的に加えながら0.2cm径のステンレス製の丸棒を接触させた際に、丸棒の0.3cm以上が角板に侵入する場合、その有機溶剤の可塑化能力はあると判断される。可塑化能力が無いと判断される有機溶剤は、水性化処理速度を加速させる効果に乏しい。

【0033】かかる有機溶剤としては、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等を例示することができる。これらの溶剤は単一でも、また2種

以上を混合しても使用できる。

【0034】これら例示した有機溶剤のうち、次に述べる2条件を満足する化合物を単一で使用するか、また2種以上を混合して使用する場合、水性化処理速度を加速させる効果が特に優れるばかりでなく、生成したポリエステル樹脂水分散体の貯蔵安定性に優れるので好ましい。

(条件1) 分子中に、炭素原子が直接4個以上結合した疎水性構造を有すること

(条件2) 分子末端に、ポーリング(Pauling)の電気陰性度が3.0以上の原子を1個以上含有する置換基を有し、該置換基中の電気陰性度が3.0以上の原子と直接結合している炭素原子の ^{13}C -NMR(核磁気共鳴)スペクトルのケミカルシフトが、室温、 CDCl_3 中で測定した場合に50ppm以上であるような極性の置換基を有すること

【0035】条件2で規定される置換基としては、アルコール性ヒドロキシル基、メチルエーテル基、ケトン基、アセチル基、メチルエステル基等を例示でき、前記2条件を満足する化合物のうち、特に好適な有機溶剤としては、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、*sec*-アミルアルコール、*tert*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル等のエステル類、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノールを例示することができる。

【0036】かかる有機溶剤は、沸点が100℃以下か、あるいは水と共沸可能であれば、水性化工程中、あるいはそれに続く工程でその一部又はその全てを系外に除去(ストリッピング)することができるが、最終的にはポリエステル樹脂水分散体に対して0.5~10重量%、好ましくは0.5~8.0重量%、さらに好ましくは1.0~5.0重量%含有させるべきである。0.5~10重量%で含有させたポリエステル樹脂水分散体は貯蔵安定性に優れ、しかも被膜形成性に優れる。0.5重量%未満では水性化に長時間を要したり、望ましい粒径分布を有するポリエステル樹脂微粒子が生成しない場合があるといった問題もある。一方、10重量%を超えると、水性化本来の目的が損なわれるだけでなく、後述する水分散体中の二次粒子の存在割合が高くなるために水分散体の粘度が異常に高くなったり、貯蔵安定性に劣ったり、さらには被膜形成性に劣ったりするという不具合を生じることがある。

【0037】保護コロイド作用を有する化合物

本発明では、前記した有機溶剤を系外に除去(ストリッピング)する工程、或いは貯蔵時の該水分散体の安定性を確保する目的で、必要に応じて保護コロイド作用を有する化合物を使用する。本発明でいう保護コロイドとは、水媒体中の樹脂微粒子の表面に吸着し、いわゆる、「混合効果」、「浸透圧効果」あるいは「容積制限効果」と呼ばれる安定化効果を示して樹脂微粒子間の吸着を防ぐ作用をいう。保護コロイド作用を有する化合物としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、変性デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を一成分とするビニル単量体の重合体、ポリイタコン酸、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、膨潤性雲母等を例示することができる。かかる化合物は水溶性、或いは、塩基性化合物で部分的に中和することによって水溶化するが、形成される被膜の耐水性を損なわないためには、該塩基性化合物はアンモニア及び/又は前記の有機アミン化合物でなければならない。また、少量添加で保護コロイドとしての作用を発現し、形成される被膜の耐水性、耐薬品性等を損なわないためには、保護コロイド作用を有する化合物の数平均分子量は1,500以上のものが好ましく、2,000以上、更には2,500以上のものがより好ましい。

【0038】かかる保護コロイド作用を有する化合物の使用量は、前記ポリエステル樹脂(A)に対しては0.01~3重量%、好ましくは0.03~2重量%である。この範囲であれば、形成される被膜の諸性能を低下させることなく、水性化工程及び貯蔵時のポリエステル樹脂水分散体の安定性を著しく向上させることができる。また、かかる保護コロイド作用を有する化合物を使用することにより、ポリエステル樹脂の酸価及び前記有機溶剤の含有量を低減できる。また、前記ポリエステル樹脂(A')に対しての使用量は0.05重量%以下、好ましくは0.03重量%以下であり、0.05重量%以下であれば形成される被膜の諸性能を低下させることなく、水性化工程及び貯蔵時のポリエステル樹脂水分散体の安定性を著しく向上させることができる。

【0039】(ポリエステル樹脂水分散体の製造)本発明のポリエステル樹脂水分散体は、分散工程、加熱工程、水性化工程及び冷却工程の実質的に4つの工程により製造される。分散工程においては、攪拌下に前記ポリエステル樹脂(A)成分全部と他の(B)、(C)及び(D)成分の全部又は一部を、あるいは(A')成分全部と他の(B)、(C)及び(D')成分の全部又は一部を水媒体中に粗分散させ、加熱工程及び水性化工程においては、攪拌下に残りの成分を加えあるいは加えつつ、60℃及びポリエステル樹脂のガラス転移温度のうち高い方の温度~90℃に加熱し、この温度で15~1

20分間継続して攪拌を行うことにより、ポリエステル樹脂の微粒子化を達成し、冷却工程においては、得られたポリエステル樹脂水分散体を室温まで冷却する。これらの工程はいずれも不可欠の工程であり、連続して実施することが好ましい。しかし、これらの工程を実施するために、特殊な設備を必要としないところに本発明の一つの特徴がある。

【0040】処理装置としては、槽内に投入された水媒体とポリエステル樹脂粉末ないしは粒状物と他の成分とを適度に攪拌でき、槽内を60～90℃に加熱できればよく、固／液攪拌装置や乳化機として広く当業者に知られている装置を使用することができる。かかる装置として、プロペラミキサー、タービンミキサーのような一軸の攪拌機、タービン・ステータ型高速回転式攪拌機（特殊機化工業（株）製：「T. K. Homo-Mixer」, 「T. K. Homo-Jettor」, IKAMASCHINENBAU社製：「Ultra-Turrax」）、複合型攪拌機（特殊機化工業（株）製：「T. K. Agi-Homo-Mixer」, 「T. K. Combimix」のような高速剪断型ミキサと槽壁面を掻き取るスクレーパ付き低速撹動型の混練パドルやアンカーミキサを併用）等を例示することができる。処理装置は、バッチ式であってもよく、原料投入と処理物の取り出しを連続で行うような連続生産式のものであってもよい。また処理槽は密閉できるものが好ましいが、使用する有機溶剤の沸点が100℃以上であれば開放型のものであっても作業に支障を生じることはない。

【0041】（分散工程）上記処理装置に原料を投入する方法としては、全原料を一括して槽内に投入する方法、原料の一部をまず投入して、ある段階で残りの原料を投入する方法、原料を分割するか、或は、連続して投入する方法が挙げられる。また、分散工程以降の工程で原料の一部を投入することも考えられる。本発明ではこれらの何れの方法も基本的には採用できる。しかし、粉末、粒状又はベレット状で供給されるポリエステル樹脂は無攪拌、或いは攪拌速度が十分でない状態でガラス転移温度付近まで加熱されると、粉末、粒状又はベレット状物が互にくっついて塊状となり、これをいくら高速攪拌しても完全な水性化は達成されなくなることから、少なくともポリエステル樹脂は分散工程中に槽内に投入するべきである。その他の原料については、分散工程から水性化工程の何れの段階でも槽内に投入することができる。但し、保護コロイド作用を有する化合物は、これを添加する目的から水性化が始まる以前に水媒体中に溶解、或は均一に分散しておく必要がある。特に水媒体に難溶性のものは分散工程以前に投入するか、或いは、保護コロイド作用を有する化合物の水溶液を予め調整しておき、これを槽内に投入することが好ましい。

【0042】分散工程に供されるポリエステル樹脂は、粉末ないしは粒状であればよく、重合の払い出しによつ

て得られたベレット形状のものであっても、一辺が0.8cm以下のものであれば十分に短時間で水性化処理を行うことができる。勿論、水性化に供されるポリエステル樹脂はその形状が小さいほど水媒体、従って、塩基性化合物との接触頻度が増加するため、水性化工程の時間を短縮することが可能となる。しかしながら、樹脂を機械的粉碎等によって必要以上に細粒化しなくても、工業スケールでも十分に短時間で水性化処理を行うことができるところに本発明の特徴がある。機械的粉碎等の細粒化に必要なエネルギーや時間等を考慮すると、水性化に供されるポリエステル樹脂の形状は、立方体と考えた場合に、その一辺が0.1～0.5cm、更には0.15～0.3cmであることが好ましい。

【0043】ポリエステル樹脂の塊状化を防ぐ目的で実施される分散工程は、通常、室温下での攪拌によって行われるが、次工程の加熱工程に時間がかかる場合には、槽内を加熱しながら分散工程を実施してもよい。その際、槽内温度が40℃に達するまでにポリエステル樹脂粉末ないし粒状物を水媒体に均一分散しておく必要がある。なお、本発明でいう水媒体とは、水又は水と前記有機溶剤及び／又は塩基性化合物及び／又は保護コロイド作用を有する化合物との混合物である。分散工程の終点、すなわち、ポリエステル樹脂粉末ないし粒状物が水媒体に均一分散している状態とは、T. N. Zwietering (Chemical Engineering Science, 8巻, 244頁, 1958年) が定義した「完全浮遊状態」、すなわち、粒子が一個も槽底に1～2秒以上留まっていない状態のことであり、槽内はこの「完全浮遊状態」を達成する完全浮遊攪拌速度 N_{js} 以上で攪拌されることが好ましい。槽内の攪拌状態は、通常、目視によって簡便に判断できる。完全浮遊攪拌速度は、使用する攪拌羽根の種類、大きさや槽内の位置、ポリエステル樹脂の投入量やその形状等の多数の因子によって左右されるため、実際の処理装置を用いた試験によって決定されなければならない。また、槽内の攪拌速度を N_{js} よりも更に高くしていくと、ある速度 N_{ja} 以上で自由表面からの気体の巻き込みが始まる。この現象は、市販の消泡剤によって解消、或いは低減されるが、槽内の攪拌速度は、 $N_{js} \sim N_{ja}$ の範囲であるのが好ましい。槽内がこの状態に達したならば、この状態を保って速やかに加熱工程に移らなければならない。「完全浮遊状態」に達する以前に槽内を加熱すると前記の塊状化が起こる場合がある。

【0044】（加熱工程）加熱工程は、水性化工程に要する温度に槽内を加熱する工程であり、槽内に前記有機溶剤及び塩基性化合物が存在しておれば、この工程で既に樹脂微粒子の形成（水性化）は始まっている。但し、その速度は十分でないため、できるだけ短時間で所定の温度まで槽内を加熱することが好ましい。槽内を加熱する方法としては、槽壁にジャケットを備え付けるか、槽

内に螺旋コイル管を挿入する、或いは、両者を併用する方法がある。本発明においては何れの方法も採用できるが、加熱工程に要する時間を短縮し、しかも、槽内温度を均一にし、高精度で制御できる方法が望ましい。また、本工程中に水性化が進行し過ぎて、系の粘度が異常に増加する場合があるが、そのような場合には、前記有機溶剤及び塩基性化合物の何れかを水性化工程で槽内に投入することでこの問題を解決することができる。

【0045】(水性化工程) 槽内温度が、ポリエステル樹脂のガラス転移温度及び60℃のうちの高い方の温度に到達した時点をもって、本発明では「水性化工程」に移行したと捉える。これは、低温でも進行する樹脂の水性化が、該温度以上に槽内を加熱することにより、驚くほどの速さで進行するようになるという事実だけでなく、低温で水性化を進めた場合には、前述した「系の異常な増粘現象」が発生して、実質的に槽内を攪拌することが不可能になり、目的とする水分散体が得られなくなる場合があるのに対して、前記温度以上で水性化処理を進める場合にはこのような問題が一切、発生しないという事実からも、前述した槽内温度に関する条件は、本発明の目的とする水分散体を得るための重要な必要条件であると理解すべきである。但し、槽内温度は90℃以下で制御されることが好ましい。90℃を越えると、水の蒸発が著しくなり、生成したポリエステル樹脂微粒子の凝集が助長される場合がある。

【0046】水性化工程は、水媒体の粘度が幾分かは上昇するため、前記 N_{js} よりも高い攪拌速度 N'_{js} で自由表面からの気体の巻き込みが始まる。従って、 $N_{js} \sim N'_{js}$ の範囲で攪拌を行うのが好ましい。攪拌速度が N_{js} 未満では、水性化が進行しているポリエステル樹脂粉末ないし粒状物の水媒体との接触面積が十分ではないため、水性化工程に要する時間が長くなってしまう。一方、 N'_{js} を越えても、発泡という作業性の問題だけでなく、気体の巻き込みにより水媒体との接触面積が小さくなり、水性化工程に長時間を要することになる。水性化工程の終点は、目視や指触による粗大粒子の有無によって簡便に判断できるが、生成したポリエステル樹脂微粒子の粒径分布を測定することによって決定される。目標とする粒径分布に達した時点で次の冷却工程に移行してもよいが、有機溶剤の系外への除去(ストリップング)を行ってもよい。水性化工程は、通常上述の条件に従って15～120分間攪拌を継続することによって達成される。該工程が15分未満の場合には、ポリエステル樹脂の粗大粒子が系内に多く残存しており、一方120分を越えるとポリエステル樹脂が加水分解を受けるため好ましくない。

【0047】(冷却工程) この工程では生成した水分散体を室温まで冷却するための工程であり、自然冷却してもよいし、前記ジャケットやコイル管に冷媒を通して強制冷却してもよい。その際には、水分散体表面の水のみ

が蒸発して固形分濃度の高い被膜を形成する、いわゆる、「皮張り」を防ぐため、また生成した水分散体は高温ほど貯蔵安定性に劣ることから、該水分散体が40℃以下に冷却されるまでは攪拌することが好ましい。但し、攪拌は前記目的を達するためのものであればよく、その速度は N_{js} 以下で行うのが好ましい。尚、冷却工程で、後述するような他の物質を添加、混合することも可能である。

【0048】(ポリエステル樹脂微粒子の粒径) かかる方法にて調製されたポリエステル樹脂水分散体においては、次の(イ)、(ロ)及び(ハ)の1つ以上の条件を満足することが好ましい。

(イ) 水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子の粒径分布における体積基準でのメディアン径が2μm以下であり、かつ最大粒径が10μmを越えない。

(ロ) 水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子が、体積基準での粒径分布において、最も細粒子側に位置する分布のモード径が1μm以下であり、かつポリエステル樹脂微粒子の80%粒径が4μmを越えない。

(ハ) 水媒体中に分散しているポリエステル樹脂微粒子が、体積基準でのメディアン径が2μm以下であり、かつ最も細粒子側に位置する分布のモード径が1μm以下であり、さらに下記式(1)を満足する。

$$\log(90\% \text{ 粒径} / 10\% \text{ 粒径}) \leq 1 \quad (1)$$

分散粒子の粒径に関わる(イ)、(ロ)及び(ハ)の1つ以上の条件を満足することによって、水分散体の優れた貯蔵安定性が発現すると考えられる。

【0049】すなわち、メディアン径が2μmを越えたり、或いは、最大粒径が10μmを越えるような粒径分布を有する場合には、貯蔵中に水分散体の粘度が著しく増してしまうか、或は、相分離を起こしてしまうことがある。メディアン径は0.3～2μm、さらには0.3～1.8μmがより好ましい。最大粒径は8μm以下、更には7μm以下がより好ましい。また、メディアン径が0.3μm未満の水分散体は、加水分解を受け易いという懸念がある。

【0050】また、最も細粒子側に位置する分布のモード径が1μmを越えたり、あるいは、ポリエステル樹脂微粒子の80%粒径が4μmを越えるような粒径分布を有する場合には貯蔵中に該水分散体の粘度が著しく増してしまうか、相分離を起こしてしまうことがある。モード径は0.05～1μm、更には0.08～1μmがより好ましい。ポリエステル樹脂微粒子の80%粒径は3.8μm以下、さらには3.5μm以下がより好ましい。また、モード径が0.05μm未満の水分散体は、加水分解を受け易いという懸念がある。ここで、80%粒径とは、ポリエステル樹脂水分散体の体積基準での粒径分布において、細粒子側より各フラクションの粒子量を積算していった場合に、総積算した粒子量に対して80%に位置する粒径のことである。

【0051】さらにまた、メディアン径が $2\mu\text{m}$ を越えたり、或いは、最も細粒子側に位置する分布のモード径が $1\mu\text{m}$ を越えるような粒径分布を有する場合、または、式(1)を満足しないような広い粒径分布を有する場合には、貯蔵中に水分分散体の粘度が著しく増してしまうか、或は、相分離を起こしてしまうことがある。メディアン径は $0.3\sim 2\mu\text{m}$ 、更には $0.3\sim 1.8\mu\text{m}$ がより好ましい。最も細粒子側に位置する分布のモード径は $0.05\sim 1\mu\text{m}$ 、更には $0.08\sim 1\mu\text{m}$ が好ましい。メディアン径が $0.3\mu\text{m}$ 未満、あるいはモード径が $0.05\mu\text{m}$ 未満の水分分散体は、加水分解を受け易いという懸念がある。ここで、式(1)において90% (あるいは10%) 粒径とは、ポリエステル樹脂水分分散体の体積基準での粒径分布において、細粒子側より各フラクションの粒子量を積算していった場合に、総積算した粒子量に対して90% (あるいは10%) に位置する粒径のことである。式(1)で表される分布の広がりについては、0.98以下、さらには0.96以下が特に好ましい。

【0052】かかる粒径分布は、調製されたポリエステル樹脂水分分散体をなんら希釈することなく測定されるものであり、該水分分散体の水媒体中に分散して存在するポリエステル樹脂微粒子の凝集状態も含めた情報である。前記ポリエステル樹脂水分分散体の水媒体中に分散して存在するポリエステル樹脂微粒子の粒径分布の測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置、例えば島津製作所製、SALD-2000「高濃度測定システム」により可能である。

【0053】本発明においては、ポリエステル樹脂水分分散体が優れた貯蔵安定性を有するために、水分分散体中のポリエステル樹脂微粒子の粒径分布が所定の条件を満足することが好ましい。図1、図2及び図3に水分分散体中のポリエステル樹脂微粒子の粒径分布の典型的なモデルを示す。図1(a)～(g)において、(a)及び(b)は前記(i)の条件を満足するものである。すなわち、体積基準でのメディアン径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、かつ最大粒径が $10\mu\text{m}$ を越えないものとなっている。これに対して、(c)のように一次粒子の凝集により生成した、いわゆる、二次粒子の粒径が大きい場合、(d)及び(g)のように二次粒子の割合が高い場合、(e)及び(g)のようにポリエステル樹脂粒子が粗粒子である場合、(f)のように粒径分布が広い場合、これらの場合には、ポリエステル樹脂水分分散体の貯蔵安定性は概して良好でない。

【0054】また、図2(a)～(g)において、(a)及び(b)は前記(k)の条件を満足するものである。すなわち、ポリエステル樹脂微粒子の体積基準での粒径分布において、最も細粒子側に位置する分布のモード径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ80%粒径が $4\mu\text{m}$ を越えないものである。これに対して、(c)のように、

一次粒子の凝集により生成した、いわゆる、二次粒子の粒径が大きい場合、(d)及び(g)のように二次粒子の割合が高い場合、(e)及び(g)のようにポリエステル樹脂粒子が全体的に粗粒子である場合、(f)のように粒径分布が広い場合、これらの場合には、ポリエステル樹脂水分分散体の貯蔵安定性は概して良好でない。

【0055】さらにまた、図3(a)～(g)において、(a)及び(b)は前記(h)の条件を満足するものである。すなわち、ポリエステル樹脂微粒子の粒径分布における体積基準でのメディアン径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、かつ最も細粒子側に位置する分布のモード径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、さらに前記式(1)を満足するものである。これに対して、(c)のように凝集により生成した、いわゆる、二次粒子の粒径が大きい場合、(d)及び(g)のように二次粒子の割合が高い場合、(e)及び(g)のようにポリエステル樹脂粒子が全体的に粗粒子である場合、(f)のように粒径分布が広い場合、これらの場合には、ポリエステル樹脂水分分散体の貯蔵安定性は概して良好でない。

【0056】図1、図2及び図3から、ポリエステル樹脂水分分散体においては、従来より考えられている樹脂微粒子の一次粒子としての粒径分布だけでなく、一次粒子の凝集状態及びその量も、水分分散体の貯蔵安定性に大きく影響を及ぼすことが分かる。したがって、水分分散体の貯蔵安定性を改善するために、この凝集状態を制御することが重要である。

【0057】前述した水性化工程中に起こっている現象が完全に解明されている訳ではないが、前記の有機溶剤は明らかにポリエステル樹脂の可塑化剤として作用している。事実、前記塩基性化合物の存在しない条件で、攪拌しながら系を 60°C 以上に加熱すると樹脂の軟化が観測される。しかしながら前記の2つの条件を満足する有機溶剤を使用することによって、水性化工程の時間が著しく短縮できるのは、可塑化の効果に加えて、ポリエステル樹脂粉末ないし粒状物表面の親水化の効果にも依ると考えられる。すなわち、これらの化合物は、疎水性構造と極性の高い構造の両方を分子内に有しているため、疎水性のポリエステル樹脂中のカルボキシル基と、親水性で極性の高い塩基性化合物との接触頻度を高める役割を演じることができると推測される。また、これらの有機溶剤は界面活性剤のような構造を有していることから、ごく低分子量であっても、生成した水分分散体の分散安定剤として作用するために、該水分分散体の貯蔵安定性は著しく向上するものと理解される。

【0058】また、特に、ポリエステル樹脂(A')を用いた水分分散体においては、より低酸価の高分子量ポリエステル樹脂であっても水性化が可能であり、しかも保護コロイド作用を有する化合物の添加量を低減しても得られた水分分散体の貯蔵安定性が優れる理由として、次のことが考えられる。すなわち、ポリエステル樹脂中のカ

ルボキシル基が分子鎖の末端に存在する場合、ポリエステル樹脂の分子量分布の分散度を高くすることによって、該樹脂の酸価よりも実質、高酸価の低分子量フラクションと該樹脂の酸価よりも実質、低酸価の高分子量フラクションが存在することになる。このうちの前者は、高酸価であることから、より親水性であり、しかも加熱処理や有機溶剤による可塑化作用を受け易いことから、流動性も高く、その結果として生成した樹脂微粒子の表面部分により局在化することが考えられる。その場合には、樹脂微粒子の表面部分のカルボキシル基濃度は、期待されるよりは高くなっており、そのためカルボキシルアニオン間の電気反発力がより効果的に作用するものと考えられる。

【0059】ポリエステル樹脂の分子量分布の分散度を高くした場合、低分子量フラクションが多く生成し、その結果として、得られた水分散体から形成される被膜の諸性能が低下することが懸念される。事実、本発明者らは、本発明に到達する過程でこの問題に直面した。これに対して、ポリエステル樹脂の数平均分子量が4,000を境にして、それ以上になると、形成される被膜の諸性能が飛躍的に向上することを見出した。従って、ポリエステル樹脂の数平均分子量を4,000以上にする必要がある。

【0060】本発明においては、ポリエステル樹脂を高固形分濃度で水分散体とすることによって、近年の環境保護、省資源、消防法等による危険物規制、職場環境の改善の動きに対応することができた点、更には、この種の水分散体においてはしばしば問題となる貯蔵安定性にも優れ、しかもポリエステル樹脂が本来有する優れた性能を発現する被膜を形成することができる点、そして、特別な装置や煩雑の操作等を必要とせず、当業者によって容易に実施できる製造方法を提供する点において、従来の公知技術とは明らかに区別されるものである。

【0061】本発明のポリエステル樹脂水分散体は塗料、接着剤、インキ、繊維処理剤、紙塗工剤や各種コーティング剤等に使用することができる。本発明のポリエステル樹脂水分散体はそのままでも使用されるが、硬化剤を配合して焼付硬化を行うことにより、高度の被膜性能を発現することができる。硬化剤としては、フェノール樹脂、アミノプラスト樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物及びその各種ブロックイソシアネート化合物、多官能アジリジン化合物等を挙げることができる。反応触媒や促進剤も必要に応じて併用することができる。本発明のポリエステル樹脂水分散体には、顔料、染料、各種添加剤等を配合することができる。また、他の水性樹脂と混合使用することができる。さらに本発明のポリエステル樹脂水分散体を用いた塗料、接着剤、インキ、繊維処理剤、紙塗工剤や各種コーティング剤は、ディップコート法、はけ塗り法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、各種

印刷法等により均一で高光沢の被膜を形成することができる。

【0062】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例中に単に「部」とあるのは「重量部」を意味する。各分析項目は以下の方法に従って行った。

【0063】(1) ポリエステル樹脂の組成

$^1\text{H-NMR}$ (バリアン社製, 300MHz) より求めた。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル上に帰属・定量可能なピークが認められない構成モノマーを含む樹脂については、封管中230℃で3時間メタノール分解を行った後に、ガスクロマトグラム分析に供し、定量分析を行った。

【0064】(2) ポリエステル樹脂の重量平均分子量、数平均分子量及び相対粘度

前述したように、ポリエステル樹脂の重量平均分子量又は数平均分子量は、GPC分析(島津製作所製, 溶媒: テトラヒドロフラン, 紫外-可視分光光度計, 検出波長254nmにより検出, ポリスチレン換算)より求めた。また、相対粘度はポリエステル樹脂をフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの等重量混合溶媒に1重量%の濃度で溶解し、ウベローデ粘度管を用いて、20℃で測定した。

【0065】(3) ポリエステル樹脂の酸価

ポリエステル樹脂1gを30mlのクロロホルムまたはジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、フェノールフタレインを指示薬としてKOHで滴定を行い、中和に消費されたKOHのmg数を酸価として求めた。

【0066】(4) ポリエステル樹脂のガラス転移温度
ポリエステル樹脂10mgをサンプルとし、DSC(示差走査熱量測定)装置(パーキン エルマー社製 DSC7)を用いて昇温速度10℃/minの条件で測定を行い、求めた。

【0067】(5) 水分散体の固形分濃度

調製された水分散体を適量秤量し、これを該水分散体に含まれる有機溶剤の沸点以上の温度で残存物(固形分)の重量が恒量に達するまで加熱し、固形分濃度を求めた。

【0068】(6) 水分散体の粒径分布

水分散体をなんら希釈すること無く、2枚のガラス製のプレバートに挟んで均一な薄層として測定に供し、レーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製, SALD-2000「高濃度測定システム」)を用いて、20℃で粒径分布を測定した。得られた光強度曲線から粒径分布を求める演算処理においては、光強度曲線から最も妥当な結果を与える屈折率1.6-0.1iを採用し、得られた結果は、分布関数への近似やスムージング処理等のいかなる処理も行わなかった。また、最大粒径は、各粒径分布における最大粒径フラクションの上限値を代

表値とし、最も細粒子側に位置する分布のモード径は、最も細粒子側、すなわち一次粒子に由来する分布の極大値をとるフラクションの中心値とした。

【0069】(7) 水分散体の粘度

コーン・プレート型の回転粘度計（株）レオロジ製、MR-3ソリキッドメータ）を用い、剪断速度 10 s e c^{-1} 、 30°C での粘度を測定した。但し、水分散体のチキソ性を考慮して、回転を始めて定常状態になった時点での粘度を求めた。

【0070】(8) フィルムへの密着性及び耐水性

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に水分散体を塗布、乾燥してコート層を形成させた後、コート層上にJIS Z-1522に規定された粘着テープ（幅18mm）を貼りつけ、消しゴムでこすってテープを完全に付着させ、粘着テープの端をPETフィルムに対して直角に保ちながら瞬間的に引きはがした。そして、粘着テープの粘着面を表面赤外分光分析（パーキンエルマー社製SYSTEM2000, Ge60 \times 50 \times 20 \times 2mmブリズムを使用）に供し、水分散体由来するコート層が粘着テープに移行しているか否かを確

認した（常態の密着性）。
【0071】次に、コート層を形成させたPETフィルムをレトルト処理し（ 115°C 、20min）、 50°C のオーブンで10min乾燥後、フィルムのコート面の表面分析を上記と同様に行い、フィルム表面にコート層が残存しているか否かを確認した。コート層が残存しているフィルムについては、更に上記の粘着テープによる密着性試験を行い、今度は粘着テープの粘着面及びフィルムのコート面の両方の表面分析を行った（レトルト処理後の密着性）。

【0072】(9) 塗膜の平滑性

目視により判定した。

【0073】(10) 塗膜の光沢

グロスメーター（堀場製作所製、グロスチェッカIG-310）で60度反射率を測定した。

【0074】(11) 塗膜の加工性

塗装鋼板を塗装面が外面になるように、しかも折り曲げ部に同じ板厚のものをn枚挟んだ状態で 10 kg/cm^2 の圧力で折り曲げ、屈曲部に発生する割れを50倍のルーペで観察し判定した。表6及び表12中の「nT」とは、折り曲げ部に同じ板厚のものをn枚挟んだ場合でも屈曲部に割れを発生しない、その最少枚数nを示している。

【0075】(12) 塗膜の鉛筆硬度

鋼板の塗面をJIS S-6006に規定された高級鉛筆を用い、JIS K-5400に従って測定した。

【0076】(13) 塗膜の耐溶剤性

キシレンを含浸させたガーゼを用いて塗膜をこすり、下地が現れるまでの往復回数を記録した。

【0077】(14) 塗膜の耐熱水性

塗装鋼板を所定の温度に制御した温水浴中で1時間処理し、次式で表される光沢保持率（%）を求めた。

光沢保持率（%）=（処理後の光沢／初期の光沢） \times 100

【0078】（ポリエステル樹脂の製造例）

ポリエステル樹脂A-1

テレフタル酸1, 578g、イソフタル酸83g、エチレングリコール374g、ネオペンチルグリコール730gからなる混合物をオートクレーブ中で、 260°C で2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウムを触媒として0.262g添加し、系の温度を30分で 280°C に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1 Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.5時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、 260°C になったところでイソフタル酸50g、無水トリメリット酸38gを添加し、 255°C で30分攪拌し、シート状に払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1~6mmの分画をポリエステル樹脂A-1として得た。ポリエステル樹脂A-1の分析結果を表1に示す。

【0079】ポリエステル樹脂A-2~A-7及びA-9

ポリエステル樹脂A-1と同様な方法で種々のポリエステル樹脂A-2~A-7及びA-9を製造した。各樹脂の分析結果を表1に示す。

【0080】ポリエステル樹脂A-8

テレフタル酸1, 973g、イソフタル酸104g、エチレングリコール430g、ネオペンチルグリコール980gからなる混合物をオートクレーブ中で、 260°C で2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウム0.329gを添加し、系の温度を30分で 280°C に昇温し、その後、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1 Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.5時間後に系を窒素ガスで常圧に戻し、系の温度を下げ、 250°C になったところでネオペンチルグリコール52gを添加し、 245°C で30分攪拌を続け、更に系を 200°C まで降温し、無水フタル酸56gを添加して10分間反応をさせた後に、ポリエステル樹脂A-1と同様な方法で粒状のポリエステル樹脂A-8を得た。樹脂の分析結果を表1に示す。

【0081】アルキッド樹脂A-10

大豆油脂肪酸650g、ヘキサヒドロ無水フタル酸1, 010g、アジピン酸955g、ペンタエリスリトール575g、ジエチレングリコール2, 020g、ポリエチレングリコール（三洋化成工業（株）製、PEG600S）795g、還流用キシレン200g及び触媒としてジブチルスズオキシド8.5gからなる混合物をオートクレーブ中で、 $200\sim 210^\circ\text{C}$ で酸価が 10 mg

KOH/gになるまで加熱した。その後、無水トリメリット酸215gを添加し窒素雰囲気下で10分反応させた後に、ポリエステル樹脂A-1と同様な形状のアルキッド樹脂A-10を得た。分析の結果、該樹脂の酸価は20.5mg KOH/gであり、重量平均分子量は9,400であり、相対粘度は1.30であり、ガラス転移温度は明瞭には認められなかったが、これを60℃に加熱すると軟化した。

【0082】実施例1

ジャケット付きの2Lガラス容器に、ポリエステル樹脂A-1 200g、エチレングリコール-n-ブチルエーテル35g、ポリビニルアルコール（ユニチカ（株）「ユニチカボパール」050G）0.5重量%水溶液（以下、PVA-1）45.9g及び該ポリエステル樹脂中に含まれる全カルボキシル基量の1.2倍当量に相当するN,N-ジメチルエタノールアミン（以下、DMEA）を投入し、これを開放系で卓上型ホモディスパー（特殊機工業（株）製、TKロボミックス）を用いて6,000rpmで攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、完全浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ち、10分後にジャケットに熱水を通し、加熱した。そして容器内温度が68℃に達したところで攪拌を7,000rpmとし、容器内温度を68~70℃に保って更に20分間攪拌し、乳白色の均一な水分散体を得た。そしてジャケット内に冷水を流して3500rpmで攪拌しながら室温まで冷却し、ステンレス製のフィルター（635メッシュ、平織）を用いて濾過したところ、フィルター上には樹脂粒子がほとんど残らなかった。得られた濾液（水分散体B-1）の分析結果を表2に示す。

【0083】実施例2~6

実施例1と同様にして様々な原料を用いて水性化を試みた。得られた水分散体の分析結果を表2に示す。

【0084】比較例1~5

実施例1と同様にして様々な原料を用いて水性化を試みた。得られた水分散体の分析結果を表3に示す。

【0085】比較例6

ポリエステル樹脂A-1 200gをテトラヒドロフランに溶解させようとしたが、800gのテトラヒドロフラン中で還流しても該樹脂は溶解しなかった。次にメチルエチルケトンを用いて同様の操作を行ったが、溶解しなかった。そこで該樹脂をテトラヒドロフラン200g、シクロヘキサノン100gの混合溶剤中、64~65℃で攪拌したところ均一な溶液が得られた。これを60℃に保ち、前記卓上型ホモディスパーを用いて6,000rpmで攪拌しながら、実施例1と等量のDMEAとPVA-1 600gの混合物を10g/minの速度で滴下し、転相乳化を試みたが、該混合物の添加の途中で著しい増粘が起こり、実質的に攪拌を行うことができなくなった。

【0086】比較例7

ポリエステル樹脂A-2 200gをテトラヒドロフラン200g、エチレングリコール-n-ブチルエーテル100gの混合溶剤中、64~65℃で攪拌したところ均一な溶液が得られた。これを、前記卓上型ホモディスパーを用いて7,000rpmで攪拌されている、該ポリエステル樹脂中に含まれる全カルボキシル基量の1.2倍当量に相当するDMEA及びPVA-1 600gの混合物中に、30g/minの速度で滴下し、さらに室温で30分間、攪拌を続け、均一な水分散体を得た。これを80℃の湯浴中で更に7,000rpmで攪拌してテトラヒドロフランの系外への除去を試みたが、テトラヒドロフラン臭がなくなる以前に凝集が起こり、白色の塊状物が生成した。PVA-1に代えて、前記ポリビニルアルコールの4重量%水溶液（以下、PVA-3）を使用した、同様の結果が得られた。

【0087】実施例7及び比較例8

DMEAに代えてモノエタノールアミン（以下、MEA）を使用した以外は実施例1と同じ条件で、室温で6,000rpmで10分間の攪拌を行い、その後、攪拌を7,000rpmとしたところ、系内の温度が徐々に昇温し、該温度が42℃に達した時点で系が著しく増粘し、それ以上の攪拌処理を行うのが不可能となった（比較例8）。そこで、エチレングリコール-n-ブチルエーテル以外の原料を仕込み、実施例1と同じ条件で分散、加熱工程を実施、系内温度が68℃に達した時点でエチレングリコール-n-ブチルエーテルを7g/minの速度で滴下し、更に68~70℃で25分間の攪拌、冷却、濾過を行って水分散体B-12を得た（実施例7）。得られた水分散体B-12の分析結果を表2に示す。

【0088】実施例8及び比較例9

ジャケット付きの2Lガラス容器に、ポリエステル樹脂A-4 200g、エチレングリコール-n-ブチルエーテル45g、PVA-1 470g及び該ポリエステル樹脂中に含まれる全カルボキシル基量の1.3倍当量に相当するDMEAを投入し、これを卓上型ホモディスパーを用いて6,000rpmで攪拌し、10分後にジャケットに熱水を通し、加熱した。そして容器内温度が52℃に達したところで攪拌を7,000rpmとし、容器内温度を52~55℃に保って更に攪拌をおこなったが、60分後にも粗大粒子の存在が目視及び指触で観察された（比較例9）。そこで、水性化工程を63~66℃で28分間実施した以外は同じ条件で水性化を試みたところ、乳白色の均一な水分散体B-13が得られた（実施例8）。その分析結果を表2に示す。

【0089】比較例10

実施例1と同じ原料をジャケット付きの2Lガラス容器に仕込み、これを前記卓上型ホモディスパーを用いて3,000rpmで攪拌したところ、容器底部に樹脂粒

状物の沈澱が常に生成する状態となった。そこでこれを実施例1と同様にして加熱したところ、系内温度が60℃に達した時点で、容器底部の樹脂粒状物の沈澱が軟化し、均一な透明の塊状物となった。そこで攪拌を7,000rpmとして系内温度を70~73℃に加熱したが、30分後にもこの塊状物は消失しなかった。

【0090】比較例11

ポリエステル樹脂A-8を用いる以外は実施例1と同じ条件で水性化を試みた。しかし、68~70℃での攪拌を40分間行っても粗大粒子の存在が目視で観察され

【0091】比較例12~13

エチレングリコール-n-ブチルエーテルに代えて、両親媒性であるが、ポリエステル樹脂A-1に対して可塑化能力を有しないメタノール50gを使用する以外は実施例1と同じ条件で水性化を試みた。しかし、水性化工程を20分間実施しても、系内にはほとんど変化は起きず、樹脂粒状物の外観変化は認められなかった(比較例12)。一方、ポリエステル樹脂A-1に対して可塑化能力を有するが、両親媒性ではないキシレン50gを有機溶剤として使用したところ、水性化工程を40分間実施しても、粗大粒子の存在が目視で観察された(比較例13)。

【0092】実施例9

エチレングリコール-n-ブチルエーテルを用いる以外は比較例2と同じ条件で水性化を実施したところ、乳白色の均一な水分散体を得られた。この水分散体B-14の分析結果を表2に示す。

【0093】実施例10及び比較例14~15

(水分散体B-15の製造)ポリエステル樹脂A-6を用いる以外は実施例1と同じ条件で水性化を行った。得られた水分散体B-15の分析結果を表4に示す。

【0094】(フィルムへの密着性及び耐水性)製造後、室温で保存1週間以内の水分散体を、安田精機(株)製、フィルムアブリケータNo542-AB(バーコーター)を用い、乾燥膜厚が3μmとなるように市販の二軸延伸PETフィルム(厚み15μm)に塗布し

た。そしてこれを60℃で5分間、引き続き150℃で2分間、乾燥し、常態及びレトルト処理後の各コートフィルムにおけるコート層とPETフィルム間の密着性及びコート層の耐水性をそれぞれ評価した。結果を表5に示す。

【0095】実施例11

水分散体B-1の固形分80部に対して、メラミン樹脂(三井サイアミッド(株)製、サイメル325)を20部、酸化チタン(石原産業(株)製、タイベークCR-50)を100部、ガラスビーズ250部を配合したものをペイントシェーカーで1時間振とう分散した。次いで、これをボンデ鋼板(日本テストパネル大阪(株)製0.8×70×150mm)上に塗布し、70℃で1分間予備乾燥を行った後、150℃で20分間焼付けを行い、膜厚約25μmの硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜の性能を表6に示す。なお、表中の塗膜の耐熱水性の評価に際しては、塗装鋼板を60℃の温水浴中で処理した。

【0096】実施例12及び比較例16

(水分散体B-16の製造)ポリエステル樹脂A-7を用いる以外は実施例1と同じ条件下で水性化を行った。得られた水分散体B-16の分析結果を表4に示す。水分散体B-1の代わりに種々の水分散体を使用する以外は実施例11と同様にして塗料及び硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜の性能を表6に示す。

【0097】実施例13~14及び比較例17

(水分散体B-17~19の製造)ポリエステル樹脂A-5(水分散体B-17)、A-9(水分散体B-18)及びアルキッド樹脂A-10(水分散体B-19)を用いる以外は実施例1と同じ条件で水性化を行った。得られた水分散体の分析結果を表7に示す。水分散体B-1の代わりに種々の水分散体を使用する以外は実施例11と同様にして塗料及び硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜の性能を表6に示す。

【0098】

【表1】

31

32

ポリエステル樹脂		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
解重合剤 ^{a)} (wt%)		IPA(3) TMAA(2)	IPA(1) TMAA(2)	TMA(2) TMAA(2)	IPA(1) PAA(1.5)	IPA(2) TMAA(2)	TMA(2.5) TMAA(3)	IPA(6)	NPG(4)	IPA(1) TMAA(2)
ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 の 組 成	酸成分 ^{a)} (wt%)	TPA IPA TMA PA ADA	95.1 8.0 2.0 — —	67.8 32.9 2.1 — —	85.0 14.8 3.9 — —	70.1 15.9 — 1.5 14.8	50.3 52.0 1.9 — —	94.8 5.0 5.6 — —	90 15.8 — — —	91.4 4.8 — 2.9 —
	合計	105.1	102.7	103.7	102.3	104.2	105.4	105.9	99.1	102.9
	7/10- 成分 ^{a)} (wt%)	EG NPG BAEO	44.3 55.7 —	39.8 60.2 —	58.8 31.3 9.9	44.4 55.7 —	44.1 55.9 —	39.9 60.2 —	39.8 60.1 —	38.6 61.4 —
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸 価(mgKOH/g)		30.3	22.3	31.5	10.9	30.7	43.9	35.1	9.0	23.5
重量平均分子量		9,800	13,500	11,500	19,000	9,900	10,000	8,500	11,000	13,600
相対粘度		1.28	1.33	1.30	1.34	1.31	1.27	1.19	1.29	1.34
ガラス転移温度(°C)		68	63	70	50	66	66	67	65	-20

- a) TPA: テレフタル酸, IPA: イソフタル酸, TMA(A): (無水)トリメリット酸, PA(A): (無水)フタル酸, ADA: アジピン酸, EG: エチレングリコール, NPG: ネオペンチルグリコール, BAEO: 2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン
b) 仕込み時の全酸成分に対するモル%

【0099】

* * 【表2】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
水分散体		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-12	B-13	B-14
仕 込 み	原料ポリエステル樹脂 ^{a)}	A-1	A-2	A-1	A-2	A-3	A-1	A-1	A-4	A-1
	アミン ^{b)} (eq./-COOH)	DMBA	—	1.2	—	1.2	1.2	—	1.3	0.75
		MBA	—	—	—	—	—	1.2	—	—
		TBA	—	1.2	—	1.2	—	—	—	—
	有機溶剤 ^{c)} (g)	Bu-EG	35	37	—	—	35	27	35	45
		Bu-PG	—	—	25	—	—	—	—	—
		アノール	—	—	—	35	—	—	—	—
		Bt-EG	—	—	—	—	—	—	—	—
	保護コロイド 水溶液 ^{d)} (g)	PVA-1	459	—	—	—	460	—	459	470
		PVA-2	—	460	—	—	—	—	—	458
		PVA-3	—	—	—	—	—	—	—	—
		HBC	—	—	460	—	—	—	—	—
		PIA	—	—	—	460	330	—	—	—
水性化工程		槽内温度(°C)	68~70	65~68	68~70	68~70	70~73	68~70	68~70	63~66
		処理時間(min)	20	20	20	20	20	30	28	10
水 分 散 体 の 特 性	固形分濃度(%)	29.9	30.3	29.9	30.5	30.5	37.0	30.0	28.6	29.3
	粒 分布の形	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山
	メディアン径(μm)	1.09	1.79	1.97	1.02	1.17	1.35	1.03	1.11	1.80
	最大粒径(μm)	6.02	8.68	7.23	6.02	6.02	7.23	6.02	6.02	8.68
	モード径 ^{e)} (μm)	0.62	0.74	0.74	0.43	0.43	0.36	0.62	0.43	0.62
	80%粒径(μm)	2.75	3.16	2.99	2.28	2.38	2.34	2.13	2.23	4.16
	分布の広がり ^{f)}	0.844	0.882	0.935	0.958	0.922	0.932	0.922	0.914	0.992
	粘 度 (poise)	1	5	5	<1	2	10	11	7	15
	室温×60 日後の	外観変化	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
		粘度(poise)	2	5	3	<1	9	20	30	4
	室温×120 日後の	外観変化	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	増粘
		粘度(poise)	2	10	5	<1	3	15	35	1

【0100】

【表3】

比較例		1	2	3	4	5	
水分散体		B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	
仕 込 み	原料ポリエステル樹脂 ^{a)}	A-1	A-1	A-1	A-4	A-3	
	アミン ^{b)} (eq./-COOH)	DMEA	1.1	0.75	—	0.5	—
		MBA	—	—	—	—	1.8
		TBA	—	—	1.8	—	—
	有機溶剤 ^{c)} (g)	Bu-EG	80	—	35	—	50
		Bu-PG	—	—	—	—	—
		アノン	—	—	—	30	—
	保護コロイド 水溶液 ^{d)} (g)	Bt-EG	—	38	—	—	—
		PVA-1	459	—	—	459	459
		PVA-2	—	458	—	—	—
		PVA-3	—	—	459	—	—
		HEC	—	—	—	—	—
	PIA	—	—	—	—	—	
水性化工程		槽内温度(℃)	68~70	68~70	70~73	70~72	70~72
		処理時間(min)	20	10	20	30	30
水分 分散 体の 特性	固形分濃度(N)	29.9	29.4	29.8	29.9	29.5	
	粒分布の形	2山	2山	2山	1山	2山	
	メディアン径(μm)	2.68	1.44	2.59	1.87	1.97	
	最大粒径(μm)	15.0	18.0	10.4	12.5	15.0	
	モード径 ^{e)} (μm)	0.62	0.89	0.62	1.84	0.43	
	80%粒径(μm)	4.46	4.57	5.06	3.13	4.99	
	分布の広がり ^{f)}	0.999	1.07	1.01	0.715	1.24	
	粘度 (poise)	30	13	6	7	23	
	室温×60 日後の	外観変化	増粘	増粘	増粘	増粘	相分離
	室温×120 日後の	粘度 (poise)	—	—	—	—	—
		外観変化	—	—	—	—	
		粘度 (poise)	—	—	—	—	

【0101】ただし表2、表3において、

a) 仕込み量は200g

b) DMEA: N, N-ジメチルエタノールアミン, MEA: モノエタノールアミン, TEA: トリエチルアミン

c) Bu-EG: エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル, Bu-PG: プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル, アノン: シクロヘキサノン, Et-EG: エチレングリコールモノエチルエーテル

d) PVA-1: ユニチカ(株)製, 「ユニチカボパール」050Gの0.5重量%水溶液, PVA-2: ユニ*

*チカ(株)製, 「ユニチカボパール」180Gの0.5重量%水溶液, PVA-3: ユニチカ(株)製, 「ユニチカボパール」050Gの4重量%水溶液, HEC: ヒドロキシエチルセルロース(ダイセル化学工業(株)製, 「HECダイセル」SP600)の0.5重量%水溶液, PIA: ポリイタコン酸(磐田化学工業(株)製, PIA-728)の0.5重量%水溶液
e) 最も細粒子側に位置する分布のモード径
f) $\log(90\% \text{ 粒径} / 10\% \text{ 粒径})$

【0102】

【表4】

水分散体	散 体		B-15	B-16
仕 込 み	原料ポリエステル樹脂		A-6	A-7
水分散体 の特性	粒径分布	分布の形	2山	2山
		メディアン径 (μm)	0.40	1.40
		最大粒径 (μm)	5.02	6.02
		モード径 ^{a)} (μm)	0.25	0.43
		80%粒径 (μm)	1.85	2.48
		$\log \left(\frac{90\% \text{ 粒径}}{10\% \text{ 粒径}} \right)$	0.793	0.923
	粘 度 (poise)		25	13

a) 最も細粒子側に位置する分布のモード径

【0103】

【表5】

	実施例10	比較例14	比較例15
水分散体	B-1	B-9	B-15
常態の密着性（粘着テープ面上）	無	無	無
レトルト処理後のコート層の有無	有	無	無
レトルト処理後の密着性（フィルム面上）	有	—	—

ポリエステル樹脂水分散体中の樹脂に由来するピークの有無

【0104】

＊ ＊【表6】

	実 施 例				比較例	
	11	12	13	14	16	17
原料水分散体	B-1	B-2	B-17	B-18	B-18	B-19
平滑性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光 沢	88	89	85	88	87	84
加工性	2T	2T	4T	6T	>12T	>12T
鉛筆硬度	4H	4H	3H	2H	2H	H
耐溶剤性	>100	>100	80~90	70~80	30~50	<30
耐熱水性	98%	96%	90%	80%	58%	53%

【0105】

※ ※【表7】

水分散体		B-17	B-18	B-19	
仕込み	原料ポリエステル樹脂		A-5	A-9	A-10
水分散体の特性	粒径分布	分布の形	2山	2山	2山
		メディアン径 (μm)	1.55	1.40	1.72
		最大粒径 (μm)	7.23	6.02	8.68
		モード径 ^{a)} (μm)	0.36	0.43	0.74
		80%粒径 (μm)	2.64	2.51	3.04
		分布の広がり ^{b)}	0.951	0.938	0.884
	粘 度 (poise)		8	16	30
	室温×60 日後の	外観変化	無し	無し	相分離
		粘度 (poise)	28	70	—
	室温×120 日後の	外観変化	無し	増粘	—
粘度 (poise)		150	—	—	

a) 最も細粒子側に位置する分布のモード径

b) $\log(90\% \text{ 粒径} / 10\% \text{ 粒径})$ の値

【0106】（ポリエステル樹脂の製造例）

ポリエステル樹脂A'-1

テレフタル酸15.78kg、イソフタル酸0.83kg、エチレングリコール3.74kg、ネオペンチグリコール7.30kgからなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウムを触媒として2.62g添加し、系の温度を30分で280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1 Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.5時間

後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、270℃になったところでイソフタル酸500g、無水トリメリット酸380gを添加し、265℃で15分間攪拌し、シート状に払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1~6mmの分画をポリエステル樹脂A'-1として得た。ポリエステル樹脂A'-1の分析結果を表8に示す。

【0107】ポリエステル樹脂A'-2~A'-5
ポリエステル樹脂A'-1と同様な方法、条件で種々の

ポリエステル樹脂A' - 2 ~ A' - 5を製造した。各樹脂の分析結果を表8に示す。

【0108】ポリエステル樹脂A' - 6

テレフタル酸4.984kg、エチレングリコール1.210kg、ネオペンチルグリコール1.875kgからなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウムを触媒として0.838g添加し、系の温度を30分間で280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1 Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.5時間後に系を窒素ガスで常圧~加圧にしストランド状に払い出し、水冷後、チップ状にカットした。得られた樹脂チップを十分に乾燥後、該チップ1kgに対して、無水トリメリット酸18.2gをドライブレンドし、ベント付き2軸混練機（池貝鉄工所（株）製、PCM-45）を用いて270℃で押出し、シート状物を得た。尚、押出しに際しては、ベント孔を50 Torr以下の減圧状態に保って、昇華物や留出物を捕捉した。そしてシート状物を室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1~6mmの分画をポリエステル樹脂A' - 6として得た。ポリエステル樹脂A' - 6の分析結果を表8に示す。

【0109】ポリエステル樹脂A' - 7

テレフタル酸2.373kg、エチレングリコール390g、ネオペンチルグリコール1.265kgからなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウム0.405gを添加し、系の温度を30分で280℃に昇温し、その後、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1 Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.5時間後に系を窒素ガスで常圧に戻し、系の温度を下げ、250℃になったところで無水トリメリット酸27.4gを添加し、245℃で10分間攪拌を続け（第1段階の解重合）、更に系を210℃まで降温し、2.2-ビス（4-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン45.2gを添加して20分間反応させた（第2段階の解重合）。そして、ポリエステル樹脂A' - 1と同様な方法で粒状のポリエステル樹脂A' - 7を得た。樹脂の分析結果を表8に示す。

【0110】ポリエステル樹脂A' - 8及びA' - 9
ポリエステル樹脂A' - 7と同様に、酸無水物を添加して第1段階の解重合を行った後、多価アルコール成分を添加して第2段階の解重合を行い、ポリエステル樹脂A' - 8及びA' - 9を製造した。解重合剤の種類、添加量及び各樹脂の分析結果を表8に示す。

【0111】ポリエステル樹脂A' - 10及びA' - 11
イソフタル酸及び無水トリメリット酸を添加して265℃で行った解重合工程が30分（ポリエステル樹脂A' - 10）、或いは10分（ポリエステル樹脂A' - 11）であった以外はポリエステル樹脂A' - 1と同じ条件でポリエステル樹脂A' - 10及びA' - 11を製造した。各樹脂の分析結果を表8に示す。

【0112】ポリエステル樹脂A' - 12
イソフタル酸及び無水トリメリット酸を添加して265℃で行った解重合工程が30分であった以外はポリエステル樹脂A' - 2と同じ条件でポリエステル樹脂A' - 12を製造した。得られた樹脂の分析結果を表8に示す。

【0113】ポリエステル樹脂A' - 13

ポリエステル樹脂A' - 11 1kgに対してエポキシ化合物（ナガセ化成工業（株）製、デナコールEX-711）18g、トリフェニルホスフィン 1gをドライブレンドして、前記ベント付き2軸混練機（30 Torr以下の減圧状態）を用いて200℃でシート状に押し出した。そしてこのシート状物を室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1~6mmの分画をポリエステル樹脂A' - 13として得た。分析の結果、該樹脂の酸価は18.6mg KOH/g、数平均分子量は6,800、分散度は7.4、ガラス転移温度は65℃であった。

【0114】実施例15

ジャケット付きの2Lガラス容器を備え、しかも装着時にはこれが密閉状態となる卓上型ホモディスパー（特殊機化工業（株）製、TKロボミックス）を用いて、ガラス容器にポリエステル樹脂A' - 1 300g、n-ブタノール50g、ポリビニルアルコール（ユニチカ（株）製、「ユニチカボパール」050G。以下、PVAと略す）0.1重量%水溶液150g及び純水490g、そして該ポリエステル樹脂中に含まれる全カルボキシル基量の1.2倍当量に相当するN,N-ジメチルエタノールアミン（以下、DMEA）を投入し、室温で6,000rpmで攪拌し、容器底部に樹脂粒状物の沈澱が認められないことを確認してから、10分後にジャケットに熱水を通し、加熱した。そして容器内温度が68℃に達したところで攪拌を7,000rpmとし、容器内温度を70~72℃に保って更に20分間攪拌し、乳白色の均一な水分散体を得た。そしてジャケット内に冷水を流して3500rpmで攪拌しながら室温まで冷却し、ステンレス製のフィルター（635メッシュ、平織）を用いて濾過したところ、フィルター上には樹脂粒子がほとんど残らなかった。得られた濾液（水分散体B' - 1）の分析結果を表9に示す。

【0115】実施例16~27及び比較例18~19
ポリエステル樹脂及び保護コロイド作用を有する化合物の種類、添加量を変えた以外は実施例15と同じ条件で水性化を試みた。得られた水分散体の分析結果を表9に示す。尚、実施例15、18、22については、n-ブタノールの投入量を30gに低減したが、水性化の可否

及び得られた水分散体の特性に劣る点は認められなかった。

【0116】比較例20

ポリエステル樹脂A'-9を用いた以外は実施例15と同じ条件で水性化を試みたが、容器内温度を70~72℃に保って40分間攪拌しても系内に大部分の樹脂粒状物が残存していた。

【0117】比較例21

ポリエステル樹脂A'-10を用いた以外は実施例16と同じ条件で水性化を試みたが、容器内温度が68℃に達した時点で系内に樹脂の塊状物が生成し、攪拌が続けるのが困難となった。

【0118】実施例28~32及び比較例22~25

(水分散体B'-16~19の製造) ポリエステル樹脂及び保護コロイド作用を有する化合物の種類、添加量を変えた以外は実施例15と同じ条件で水性化を試みた。得られた水分散体B'-16~19の分析結果を表10に示す。

【0119】(フィルムへの密着性及び耐水性) 製造後、室温で保存1週間以内の水分散体を、安田精機(株)製、フィルムアブリケータNo542-AB(バーコーター)を用い、乾燥膜厚が3μmとなるように市*

* 販の二軸延伸PETフィルム(厚み15μm)に塗布した。そしてこれを60℃で5分間、引き続き150℃で2分間、乾燥し、常態及びレトルト処理後の各コートフィルムにおけるコート層とPETフィルム間の密着性及びコート層の耐水性をそれぞれ評価した。結果を表11に示す。

【0120】実施例33

水分散体B'-4の固形分85部に対して、メラミン樹脂(三井サイアナミッド(株)製、サイメル325)15部を攪拌しながら添加し、室温で30分間攪拌を続けた。次いで、これを市販のティンフリースチール(0.2mm厚)上に塗布した後、170℃で10分間焼付けを行い、膜厚約15μmの硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜の性能を表12に示す。なお、表中の塗膜の耐熱水性の評価に際しては、塗装鋼板を80℃の温水浴中で処理した。

【0121】実施例34~37及び比較例26~28
水分散体B'-4の代わりに種々の水分散体を使用する以外は実施例33と同様にして塗料及び硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜の性能を表12に示す。

【0122】

【表8】

ポリエステル樹脂			A'-1	A'-2	A'-3	A'-4	A'-5	A'-6	A'-7	A'-8	A'-9	A'-10	A'-11	A'-12
解重合成分 ^{a)} (wt%)			IPA(3) TMAA(2)	IPA(1) TMAA(2)	IPA(1) TMAA(2)	IPA(1) TMAA(2)	TMAA(2.5) TMAA(3)	TMAA(2)	TMAA(1) BARO(1)	PA(1.8) TMAA(0.2) BARO(2.8)	PA(2) BARO(2.8)	IPA(3) TMAA(2)	IPA(3) TMAA(2)	IPA(1) TMAA(2)
ポリエステル樹脂の組成	組成成分 ^{b)} (wt%)	TPA	95.0	67.9	60.3	44.8	90.1	100.0	99.0	88.9	68.2	95.1	95.0	68.0
		IPA	8.0	32.9	31.0	1.0	9.9	—	—	28.9	28.0	8.0	8.0	33.1
		TMA	2.0	2.0	2.1	2.0	5.5	1.5	0.9	0.2	—	2.0	2.0	2.0
		PA	—	—	—	—	—	—	—	1.7	2.0	—	—	—
		ADA	—	—	9.9	55.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	合計	105.0	102.8	103.3	103.0	105.5	101.5	99.9	99.1	99.2	105.1	105.0	103.0	
	750→5成分 ^{c)} (wt%)	EG	45.2	39.7	78.8	78.1	39.8	55.8	30.8	39.7	37.8	44.8	45.1	40.1
		NPG	54.8	60.3	21.1	20.9	60.2	44.2	68.2	58.5	59.4	55.2	54.9	60.0
BARO		—	—	—	—	—	—	1.0	2.8	2.8	—	—	—	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
酸価(mgKOH/g)			31.0	21.8	24.0	22.3	40.0	13.6	18.7	8.3	7.5	30.2	36.7	22.4
数平均分子量			4,000	5,300	5,500	5,700	4,100	10,100	5,800	4,200	4,100	4,300	3,800	5,800
分子量分布の分散度			4.5	4.8	4.8	4.7	4.3	4.0	5.0	6.2	6.3	2.3	5.1	2.4
貯蔵温度(℃)			68	68	48	-5	87	87	65	61	62	68	68	64

a) TPA:テレフタル酸 IPA:イソフタル酸 TMA(A): (無水)トリメリット酸 PA(A): (無水)フタル酸 ADA:アジピン酸
EG:エチレングリコール NPG:ネオペンチルグリコール BARO:2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン

b) 仕込み時の全成分に対するモル%

【0123】

【表9】

		実 施 例															比 較 例	
		15	18	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	18	19		
仕 込 み	水 分 散 体	B'-1	B'-2	B'-3	B'-4	B'-5	B'-6	B'-7	B'-8	B'-9	B'-10	B'-11	B'-12	B'-13	B'-14	B'-15		
	ポリエステル樹脂	A'-1	A'-1	A'-2	A'-2	A'-3	A'-4	A'-6	A'-7	A'-7	A'-8	A'-8	A'-13	A'-13	A'-10	A'-12		
	保護コロイド作	PVA	0.050	—	0.015	—	0.020	0.020	—	—	0.020	—	0.050	0.035	—	0.005	—	
	用を有する化合 物 ¹⁾	HEC	—	—	—	0.003	—	—	—	—	—	0.020	—	—	0.015	—	0.005	
		PIA	—	—	—	—	—	—	0.050	—	—	—	—	—	0.020	—	—	
水 粒 分 散 体 の 特 性	固形分濃度(%)	30.2	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	28.0	30.2	30.3	30.4	35.1	30.3	30.3	30.3	30.3		
	分布の形	2山	1山	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山	2山		
	メディアン径(μm)	0.78	0.82	1.13	0.89	0.77	0.78	0.96	0.96	0.89	1.14	1.06	0.78	1.84	1.01	1.03		
	最大粒径(μm)	7.23	4.18	8.68	7.23	7.23	8.68	8.68	8.68	8.68	8.68	8.68	8.68	8.68	8.68	8.68		
	モード径 ²⁾ (μm)	0.74	0.52	0.74	0.74	0.74	0.74	0.89	0.89	0.89	0.74	0.25	0.74	0.89	0.89	0.89		
	80%粒径(μm)	1.85	1.24	2.72	2.02	1.63	1.51	1.90	2.04	1.22	2.48	1.95	1.49	4.11	2.56	2.56		
	分布の広がり ³⁾	0.778	0.531	0.858	0.798	0.771	0.827	0.753	0.761	0.501	0.820	1.18	0.924	0.964	0.785	0.785		
性	粘 度 (poise)	2	1	1	3	5	6	5	2	3	10	33	2	2	1	1		
	室温×60日 後の	外観変化	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	相分離	相分離		
		粘度(poise)	3	2	2	3	5	10	5	3	4	11	39	4	4	—	—	
	室温×120 日後の	外観変化	無し	無し	無し	無し	無し	増粘	無し	無し	無し	無し	増粘	無し	増粘	—	—	
		粘度(poise)	4	1	2	1	10	—	5	4	5	13	—	2	—	—	—	

【0124】

* * 【表10】

水分散体		B'-16	B'-17	B'-18	B'-19
仕 込 み	ポリエステル樹脂	A'-1	A'-5	A'-7	A'-11
	保護コロイド作	PVA	0.10	0.030	—
	用を有する化合	HEC	—	—	0.030
	物 ^{a)}	PIA	—	—	0.10
水 粒 分 散 体 の 特 性	固形分濃度(%)	30.3	30.2	30.3	30.2
	分布の形	2山	2山	2山	2山
	メディアン径(μm)	0.89	0.62	0.98	0.75
	最大粒径(μm)	8.68	7.23	8.68	7.23
水 粒 分 散 体 の 特 性	モード径 ^{b)} (μm)	0.89	0.62	0.89	0.74
	80%粒径(μm)	2.33	0.96	2.32	1.52
	分布の広がり ^{c)}	0.777	0.772	0.776	0.753

【0125】但し表9、表10において、

a) HECはヒドロキシエチルセルロース(ダイセル化学工業(株)製、「HECダイセル」SP800)、PIAはポリイタコン酸(磐田化学工業(株)製、PIA-728)を意味し、表中の数字はポリエステル樹脂に対

する投入量を重量%の単位で表したものである。

b) 最も細粒子側に位置する分布のモード径

c) $\log(90\% \text{ 粒径} / 10\% \text{ 粒径})$ の値

【0126】

【表11】

		実 施 例					比 較 例			
		28	29	30	31	32	22	23	24	25
水分散体		B'-1	B'-2	B'-7	B'-9	B'-12	B'-16	B'-17	B'-18	B'-19
常温の密着性（粘着テープ面上）		無	無	無	無	無	無	無	無	無
レトルト処理後のコート層の有無		有	有	有	有	有	有	有	有	無
レトルト処理後の密着性	フィルム面上	有	有	有	有	有	有	無	有	—
	粘着テープ面上	無	無	無	無	無	有	有	有	—

ポリエステル樹脂水分散体中の樹脂量に由来するピークの有無

【0127】

* * 【表12】

	実 施 例					比 較 例		
	33	34	35	36	37	26	27	28
原料水分散体	B'-4	B'-5	B'-7	B'-8	B'-12	B'-16	B'-17	B'-18
平滑性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
加工性	1T	2T	0T	0T	1T	1T	3T	1T
耐溶剤性	>100	70~80	>100	>100	>100	>100	80~70	>100
耐熱水性 (30)	98	88	97	98	97	30~40	35~38	30~37

【0128】なお、比較例22～28は、第3の課題を解決することのできる発明であるポリエステル樹脂水分散体から得られる被膜の耐水性等がより優れていることを比較するために挙げたものであるが、これらは第1の課題を解決することのできる発明であるポリエステル樹脂水分散体の範疇に入るものである。

【0129】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂水分散体は、

1) 特殊なモノマー成分や、被膜の乾燥後にもイオン性基が残存するような構造及び加水分解し易い構造をポリエステル樹脂中に一切含まず、2) 外部添加された、界面活性剤のような低分子量の親水性化合物を含まず、しかも有機溶剤の含有量が十分低減された、3) 高固形分濃度であっても貯蔵安定性にきわめて優れた、4) 被膜形成性に優れた、5) 該ポリエステル樹脂水分散体から形成される被膜が優れた加工性、耐水性、耐食性、耐薬品性、耐候性及び各種基材への密着性等を発現するものである。また、特にポリエステル樹脂の分子量分布の分

散度を高くして、酸価を制限し、保護コロイド作用を有する化合物を一切含まないか、その添加量が極めて微量とした、ポリエステル樹脂水分散体は、上記特長を有する上に、得られる被膜がより耐水性に優れる。したがって、本発明のポリエステル樹脂水分散体は、塗料、接着剤、インキ、繊維処理剤、紙塗工剤、各種コーティング剤のバインダー成分として広く使用することができる。また、本発明の製造方法によれば、このようなポリエステル樹脂水分散体を特殊な設備や煩雑な操作等を必要とせず容易に製造することができる。

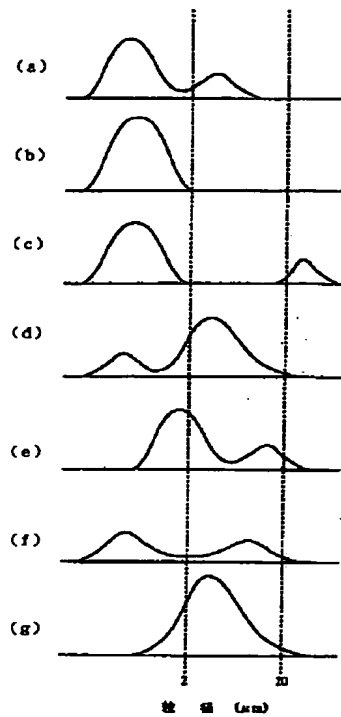
【図面の簡単な説明】

【図1】水分散体中のポリエステル樹脂微粒子の粒径分布の典型的なモデルを示す図である。

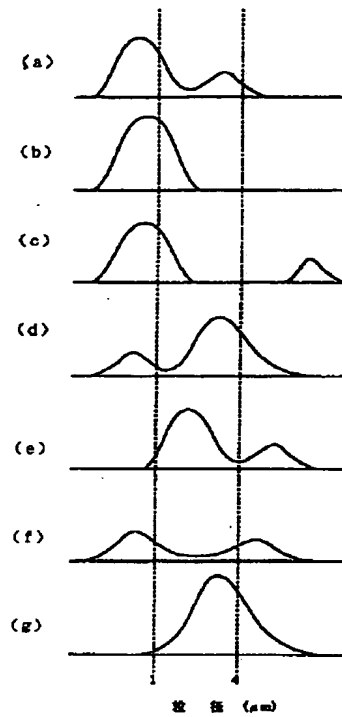
【図2】水分散体中のポリエステル樹脂微粒子の粒径分布の典型的なモデルを示す図である。

【図3】水分散体中のポリエステル樹脂微粒子の粒径分布の典型的なモデルを示す図である。

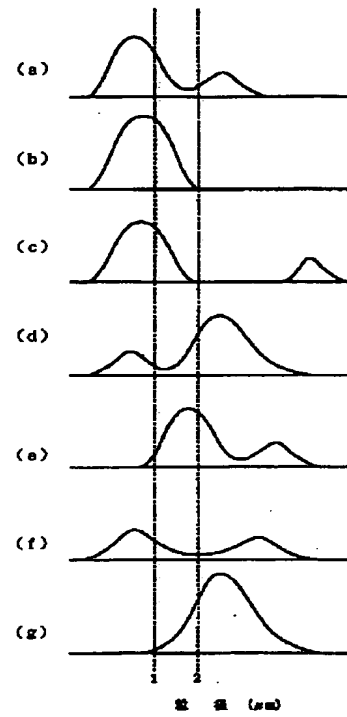
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 徐 静華
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 畑 喜代美
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内